

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年7月31日 (31.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/062213 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C07D 265/38,  
279/36, 513/04, C09K 11/06, H05B 33/14

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/00477

(22) 国際出願日: 2003年1月21日 (21.01.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-12224 2002年1月21日 (21.01.2002) JP  
特願2002-12222 2002年1月21日 (21.01.2002) JP  
特願2002-14881 2002年1月23日 (23.01.2002) JP  
特願2002-172127 2002年6月12日 (12.06.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): タイ  
ホー工業株式会社 (TAHIO INDUSTRIES, CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒108-0074 東京都港区高輪2丁目21番  
44号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 仲矢 忠雄  
(NAKAYA, Tadao) [JP/JP]; 〒113-0033 東京都文京区  
本郷二丁目35-16 コータス弓町402号 Tokyo  
(JP). 田島 晶夫 (TAJIMA, Akio) [JP/JP]; 〒243-0406  
神奈川県海老名市国分北1-33-15 レオパレ  
スB P 246 A館105号 Kanagawa (JP). 犀川 知  
行 (SAIKAWA, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒243-0406 神奈  
川県海老名市国分北1-33-15 レオパレ  
スB P 246 A館102号 Kanagawa (JP). 高野 伸二  
(TAKANO, Shinji) [JP/JP]; 〒252-1103 神奈川県綾瀬市

深谷2228-1 レオパレスペアグレイス206号  
Kanagawa (JP). 山内 隆夫 (YAMAUCHI, Takao) [JP/JP];  
〒230-0074 神奈川県横浜市鶴見区北寺尾一丁目  
13-21 Kanagawa (JP). 毛利 英正 (MORI, Hide-  
masa) [JP/JP]; 〒246-0034 神奈川県横浜市瀬谷区南  
瀬谷二丁目6-9 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 福村 直樹 (FUKUMURA, Naoki); 〒160-0023  
東京都新宿区西新宿七丁目18番5号 中央第7西  
新宿ビル401号室 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,  
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW.

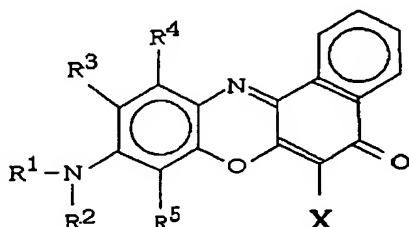
(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI  
特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NILE RED TYPE COMPOUND EMITTING RED LIGHT, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND LUMI-  
NESCENT ELEMENT UTILIZING THE SAME

(54) 発明の名称: ナイルレッド系赤色発光化合物、その製造方法及びそれを利用した発光素子



... (1)

(57) Abstract: A compound which emits a high-color-purity red light  
at a high luminance and has high fastness; and a luminescent element  
capable of emitting a light at a high luminance. The compound emit-  
ting a red light is a Nile Red type compound represented by the for-  
mula (1). The luminescent element has a luminescent layer containing  
the compound.

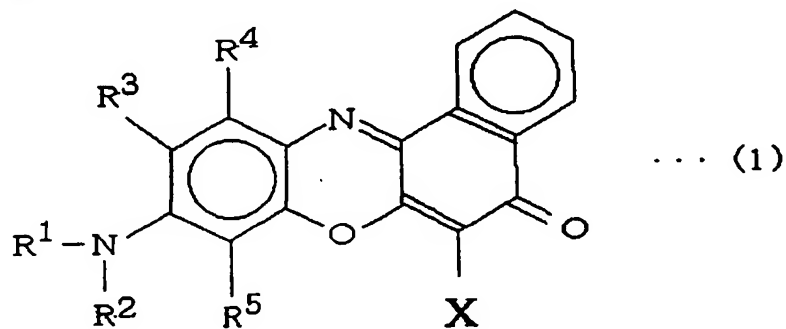
[続葉有]



(57) 要約:

この発明の目的は、色純度が大きく、大きな輝度で発光する、堅牢性の大きな赤色発光化合物、及び大きな輝度で発光可能な発光素子を提供すること。

式(1)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物、及び、この化合物を発光層に有する発光素子。



## 明細書

ナイルレッド系赤色発光化合物、その製造方法及びそれを利用した発光素子

## 発明の属する技術分野

この発明は、ナイルレッド系赤色発光化合物、その製造方法及び発光素子に関し、更に詳しくは、電氣的エネルギーを印加すると深紅に近い赤色の発光が高輝度で可能なナイルレッド系赤色発光化合物、その新規な製造方法及びそれを利用した発光素子に関する。

## 従来技術

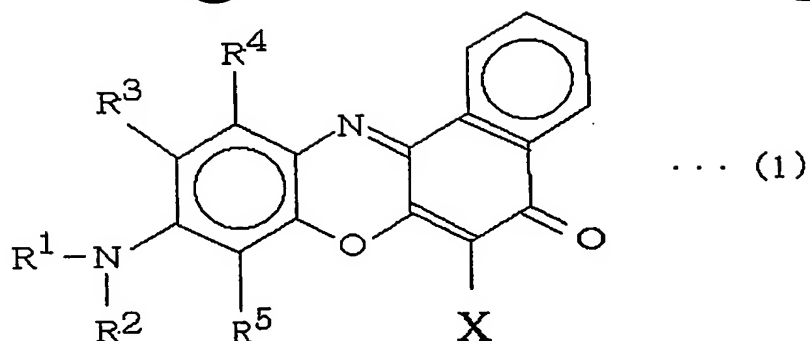
従来、有機電界発光素子（別に有機エレクトロルミネッセンス素子或いは有機EL素子とも称されている。）として種々の有機化合物が提案されている。

しかしながら、赤色発光が可能で、発光輝度が高く、熱及び光等に安定な有機化合物は、未だ開発されていないのが現状である。

この発明の目的は、高い発光輝度であり、及び／又はCIE色度におけるX座標が0.62、特に0.63を超える赤色発光が可能であり、熱及び光等に安定な有機系の赤色発光化合物、その製造方法およびその有機系赤色発光化合物を使用する発光素子を提供することにある。

## 発明の開示

前記課題を解決するためのこの発明は、下記式（1）で示される構造を有することとを特徴とするナイルレッド系赤色発光化合物であり、



[但し、式中、 $R^1$ は、水素原子またはアルキル基を示し、また、 $R^1$ は $R^3$ と共同して $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CR}^6\text{R}^7-$ （ただし、 $-\text{CR}^6\text{R}^7-$ における炭素はベンゼン環に結合し、 $R^6$ 及び $R^7$ は水素原子又はアルキル基を示し、 $R^5$ および $R^6$ は、同一であっても相違していても良い。）を形成する。

$R^2$ は、水素原子またはアルキル基を示し、また、 $R^2$ は $R^5$ と共同して $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CR}^8\text{R}^9-$ （ただし、 $-\text{CR}^8\text{R}^9-$ における炭素はベンゼン環に結合し、 $R^8$ 及び $R^9$ は水素原子又はアルキル基を示し、 $R^8$ および $R^9$ は、同一であっても相違していても良い。）を形成する。

$R^3$ は、水素原子、 $R^1$ と共同して形成される前記結合、又は、 $R^4$ と共同して隣接するベンゼン環を含んで形成されてなるナフタレン環を示す。

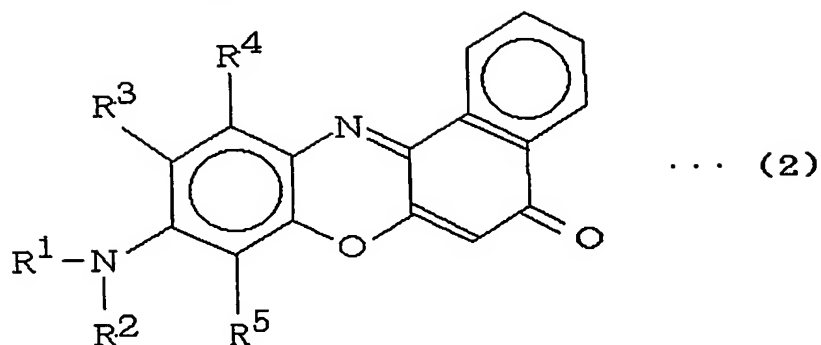
$R^4$ は、水素原子、又は $R^3$ と共同して隣接するベンゼン環を含んで形成されてなるナフタレン環を示す。

$R^5$ は、水素原子、又は前記 $R^2$ と共同して形成される前記結合を示す。

Xはハロゲン原子を示す。]

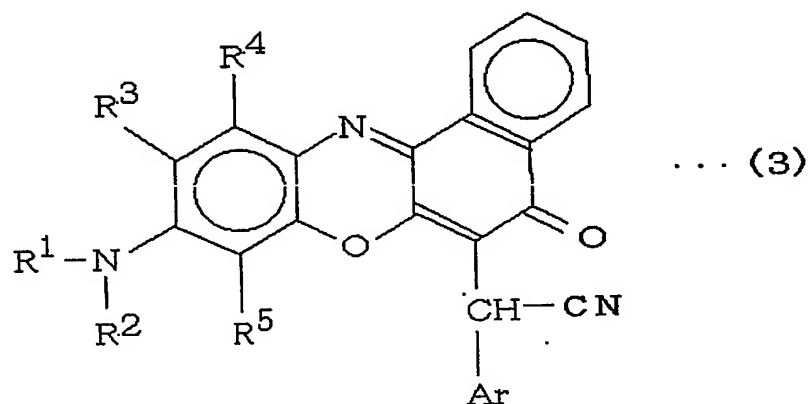
この発明に係る前記式（1）で示されるナイルレッド系赤色発光化合物の製造方法は、式（2）で示されるナイルレッド系色素化合物とハロゲン化剤とを反応させることを特徴とする。



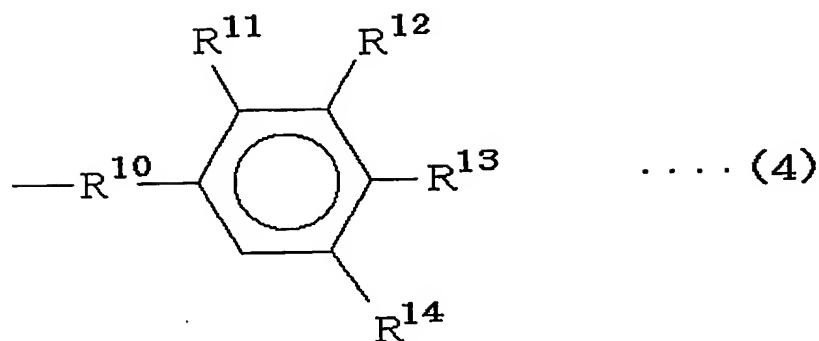


(但し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  は、前記と同様の意味を示す。)

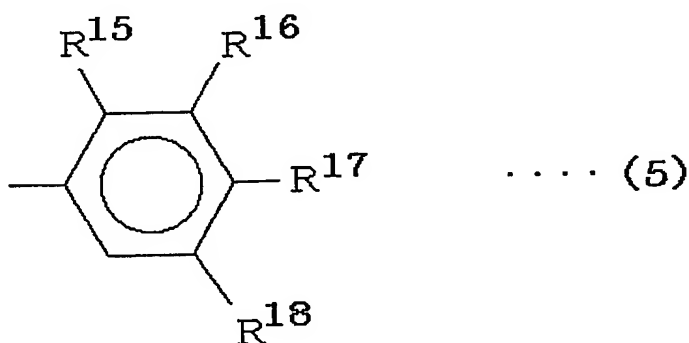
この発明は、下記式 (3) で示される構造を有することを特徴とするナイルレッド系赤色発光化合物である。



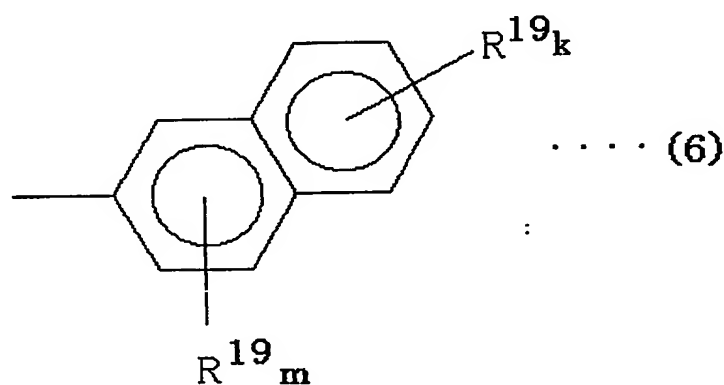
(但し、式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  は、前記と同様の意味を示す。Ar は、式 (4)、(5) 及び (6) のいずれかを示す。)



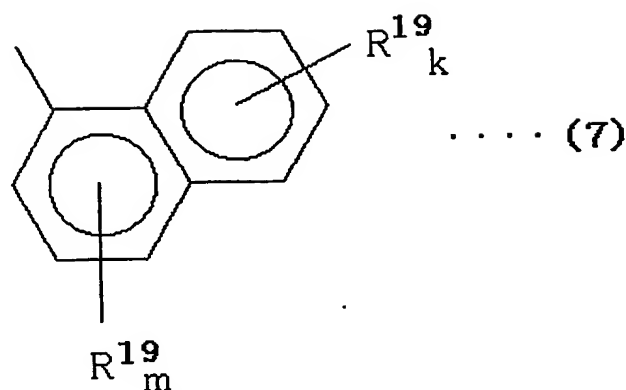
(但し、 $R^{10}$  は、単結合又はメチレン基を示す。 $R^{11}$  は、水素原子、又は $R^{12}$  と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。 $R^{12}$  は、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 $R^{11}$  と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ 、又は $R^{13}$  と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。 $R^{13}$  は、水素原子、シアノ基、フッ素原子、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 $R^{12}$  と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ 、又は式(5)で示される基を示す。 $R^{14}$  は、 $R^{13}$  が水素原子であるときには水素原子又は炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基を示し、 $R^{13}$  が水素原子以外の基であるときには水素原子を示す。)



(但し、 $R^{15}$  は、水素原子、又は  $R^{16}$  と共同して形成される  $-CF_2-O-CF_2-$  を示す。 $R^{16}$  は、フッ素原子、シアノ基、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基、前記  $R^{15}$  と共同して形成される  $-CF_2-O-CF_2-$ 、又は  $R^{17}$  と共同して形成される  $-CF_2-O-CF_2-$  を示す。 $R^{17}$  は、水素原子、シアノ基、フッ素原子、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基、前記  $R^{16}$  と共同して形成される  $-CF_2-O-CF_2-$  を示す。 $R^{18}$  は、 $R^{17}$  が水素原子であるときには水素原子又は炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基を示し、 $R^{17}$  が水素原子以外の基であるときには水素原子を示す。)

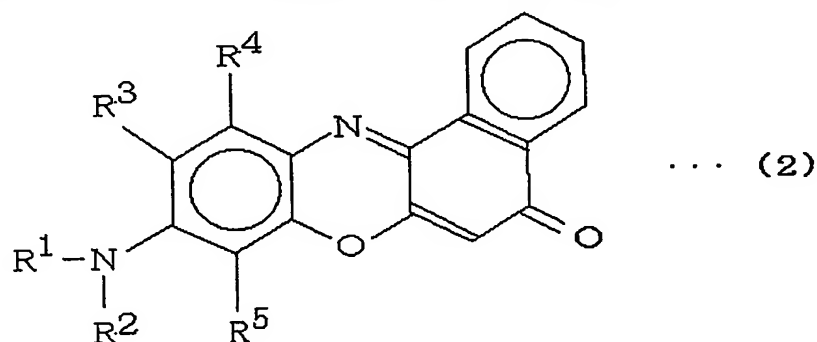


(但し、 $R^{19}$  はフッ素原子、シアノ基、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基を示す。 $k$  は 1～4 の整数を示し、 $m$  は 1～3 の整数を示す。 $m$  と  $k$  との合計個数の  $R^{19}$  は同一であっても相違していても良い。)



(但し、 $R^{19}$  はフッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基を示す。 $k$ は1～4の整数を示し、 $m$ は1～3の整数を示す。 $m$ と $k$ との合計個数の $R^{19}$ は同一であっても相違していても良い。)

この発明に係る前記式(3)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物の製造方法は、式(2)で示されるナイルレッド系色素化合物と式(8)で示される電子吸引性芳香族系アセトニトリルとを反応させることを特徴とする。

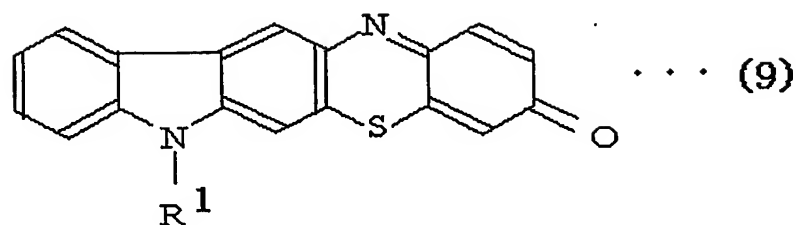


(但し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  は、前記と同様の意味を示す。)



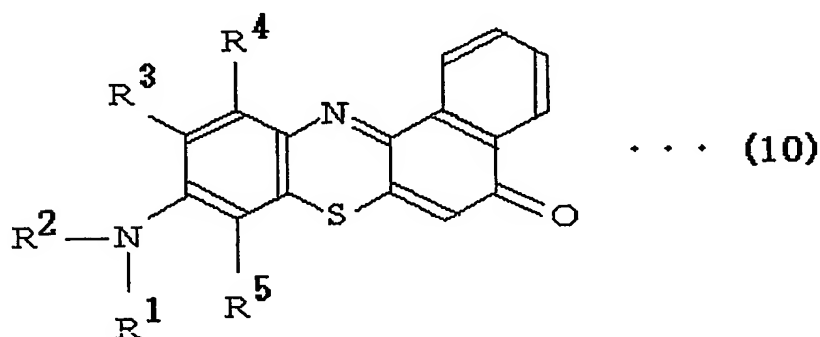
(但し、 $Ar$  は、前記と同様の意味を示す。)

この発明は、下記式(9)で示される構造を有することを特徴とするナイルレッド系赤色発光化合物である。



(但し、式中、R<sup>1</sup> は、水素原子又はアルキル基を示す。)

この発明は、下記式(10)で示される構造を有することを特徴とするナイルレッド系赤色発光化合物である。



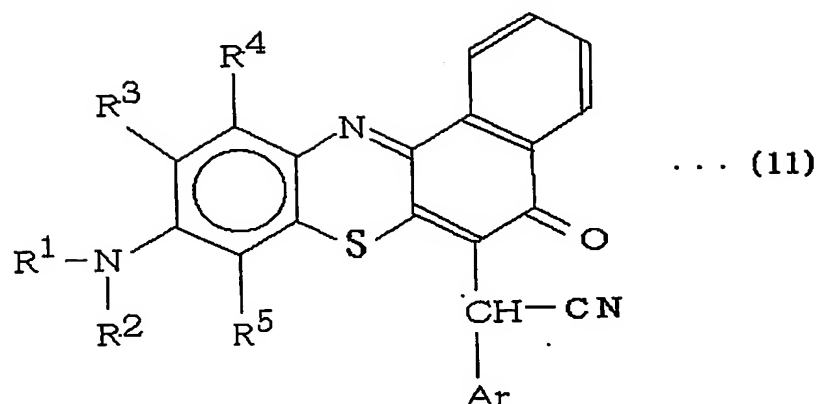
(但し、式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、及びR<sup>5</sup> は、前記と同様の意味を示す。

)

この発明に係る、式(9)で示される構造を有するナイルレッド系赤色発光化合物の製造方法は、4-ニトロソフェノールと分子内の窒素原子に置換基R<sup>1</sup> (但し、R<sup>1</sup> は水素原子又はアルキル基を示す。)が結合したカルバゾール類とを反応させ、得られる生成物と硫黄とを反応させることを特徴とする。

この発明に係る、式(10)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物の製造方法は、分子内の窒素原子に置換基R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> (但し、R<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup> は水素原子又はアルキル基を示し、互いに同一であっても相違していても良い。)が結合した4-ニトロソアニリン類と1-ナフトールとを反応させ、得られる生成物と硫黄とを反応させることを特徴とする。

この発明は、下記式(11)で示される構造を有することを特徴とするナイルレッド系赤色発光化合物である。



(但し、式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  は、前記と同様の意味を示す。 $Ar$  は、前記請求項 2 におけるのと同様の意味を示す。)

前記式 (11) で示されるナイルレッド系赤色発光化合物の製造方法は、前記式 (10) で示されるナイルレッド系赤色発光化合物と  $NC-CH_2-Ar$  (但し、 $Ar$  は前記請求項 2 におけるのと同様の意味を示す) で示される電子吸引性芳香族系アセトニトリルとを反応させることを特徴とする。

この発明に係る発光素子は、一对の電極間に、前記式 (1)、式 (3)、式 (9)、式 (10) 及び式 (11) で示される少なくとも一種のナイルレッド系赤色発光化合物を含有する発光層を設けてなることを特徴とする。

発光素子の好適な態様においては、一对の電極における陽極と前記発光層との間にホール輸送層が介装されて成り、

発光素子の好適な態様においては、前記発光層が前記式 (1)、式 (3)、式 (9)、式 (10) 及び式 (11) で示される少なくとも一種のナイルレッド系赤色発光化合物とホスト色素とを含有して成り、

発光素子の好適な態様においては、前記発光層及びホール輸送層が蒸着法により形成されて成り、

発光素子の好適な態様においては、前記発光層が前記式 (1)、式 (3)、式 (9)、式 (10) 及び式 (11) で示される少なくとも一種のナイルレッド系赤色発光化合物と電子輸送性物質とホール輸送性高分子とを含有して成り、

発光素子の好適な態様においては、前記発光層が塗布法により形成されて成る。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、この発明に係る一例としての発光素子を示す説明図である。

図 2 は、この発明に係る他の例としての発光素子を示す説明図である。

図 3 は、この発明に係るその他の例としての発光素子を示す説明図である。

図 4 は、この発明に係る更に他の例としての発光素子を示す説明図である。

図 5 は、実施例 1 において合成されたところの、この発明の一例であるナイルレッド系赤色発光化合物の IR チャートを示すチャート図である。

図 6 は、実施例 1 において合成されたところの、この発明の一例であるナイルレッド系赤色発光化合物の NMR チャートを示すチャート図である。

図 7 は、実施例 1 において合成されたところの、この発明の一例であるナイルレッド系赤色発光化合物の蛍光スペクトルを示すスペクトル図である。

図 8 は、実施例 2 において合成されたところの、この発明の一例であるナイルレッド系赤色発光化合物の IR チャートを示すチャート図である。

図 9 は、実施例 2 において合成されたところの、この発明の一例であるナイルレッド系赤色発光化合物の NMR チャートを示すチャート図である。

図 10 は、実施例 2 において合成されたところの、この発明の一例であるナイルレッド系赤色発光化合物の蛍光スペクトルを示すスペクトル図である。

図 11 は、実施例 3 におけるナイルレッド系赤色発光化合物 A の  $^1\text{H}$ -NMR チャートである。

図 12 は、実施例 3 におけるナイルレッド系赤色発光化合物 A の IR チャートである。

図 13 は、実施例 3 におけるナイルレッド系赤色発光化合物 A の IR チャートである。

図 14 は、実施例 18 におけるナイルレッド系赤色発光化合物の NMR チャートである。

図 15 は、実施例 19 におけるナイルレッド系赤色発光化合物の NMR チャート

である。

図 16 は、実施例 12 におけるナイルレッド系赤色発光化合物の NMR チャートである。

図 17 は、実施例 20 におけるナイルレッド系赤色発光化合物の NMR チャートである。

図 18 は、実施例 21 におけるナイルレッド系赤色発光化合物の NMR チャートである。

図 19 は、実施例 22 における 6-アミノ-3-(ジイソプロピルアミノ)-2-ニトロフェノールの NMR チャートである。

図 20 は、実施例 22 におけるナイルレッド系誘導体の NMR チャートである。

図 21 は、実施例 22 におけるナイルレッド系赤色発光化合物の NMR チャートである。

図 22 は実施例 23 で製造された中間体 (a1) の NMR チャートである。

図 23 は実施例 23 で製造されたナイルレッド系赤色発光化合物 (b1) の NMR チャートである。

図 24 は実施例 24 で製造された中間体 (c1) の NMR チャートである。

図 25 は実施例 24 で製造されたナイルレッド系赤色発光化合物 (d1) の NMR チャートである。

図 26 は実施例 25 で製造されたところの、式 (10) で示されるナイルレッド系赤色発光化合物の NMR チャートである。

図 27 は実施例 25 で製造されたところの、式 (10) で示されるナイルレッド系赤色発光化合物の IR チャートである。

図 28 は実施例 25 で製造されたところの、式 (10) で示されるナイルレッド系赤色発光化合物の蛍光スペクトルチャートである。

図 29 は実施例 26 で製造されたところの、式 (18) で示されるナイルレッド系赤色発光化合物の IR チャートである。

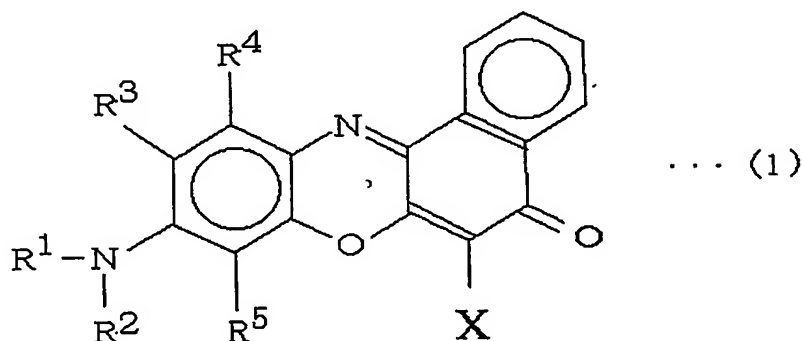
図 30 は実施例 26 で式 (18) で示されるナイルレッド系赤色発光化合物の NMR チャートである。



図 3 1 は実施例 2 6 で製造されたところの、式 (1 8) で示されるナイルレッド系赤色発光化合物の蛍光スペクトルチャートである。

発明を実施するための最良の形態

この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物は式 (1) で示される。



式 (1) 中、 $R^1$  は、水素原子またはアルキル基、好ましくは炭素数 1 ～ 5 の低級アルキル基である。 $R^1$  にて示される低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基及びペンチル基を挙げることができる。

前記  $R^2$  は、水素原子またはアルキル基、好ましくは炭素数 1 ～ 5 の低級アルキル基である。 $R^2$  にて示される低級アルキル基としては、前記  $R^1$  の場合と同様である。 $R^1$  と  $R^2$  とは、同じ低級アルキル基であっても、異なる低級アルキル基であっても良い。

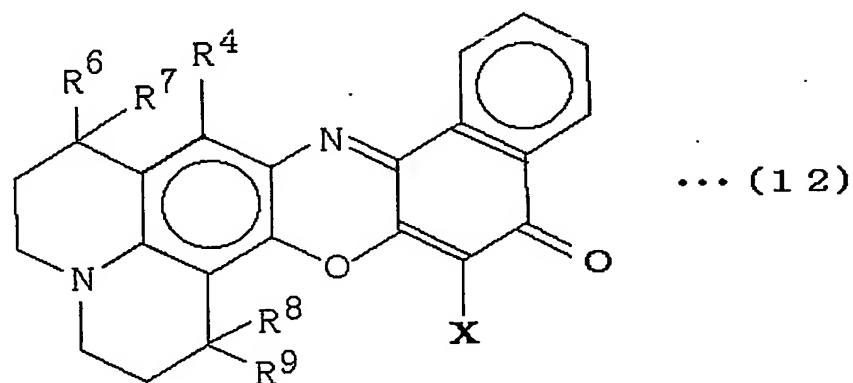
前記  $R^1$  は、 $R^3$  と共同して  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CR}^6\text{R}^7-$  (ただし、 $-\text{CR}^6\text{R}^7-$  における炭素はベンゼン環に結合し、 $R^6$  及び  $R^7$  は水素原子又は炭素数 1 ～ 5 の低級アルキル基を示し、 $R^6$  および  $R^7$  は、同一であっても相違していても良い。) を形成する。

前記  $R^1$  及び  $R^2$  が低級アルキル基である場合に、好適な  $-\text{NR}^1\text{R}^2$  として、

ジエチルアミノ基、ジ-*n*-プロピルアミノ基、ジ-*i*-プロピルアミノ基、ブチル基等を挙げることができる。

前記 $R^2$ は、 $R^5$ と共同して $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CR}^8\text{R}^9-$ （ただし、 $-\text{CR}^8\text{R}^9-$ における炭素はベンゼン環に結合し、 $R^8$ 及び $R^9$ は水素原子又は炭素数1～5の低級アルキル基を示し、 $R^8$ および $R^9$ は、同一であっても相違していても良い。）を形成する。

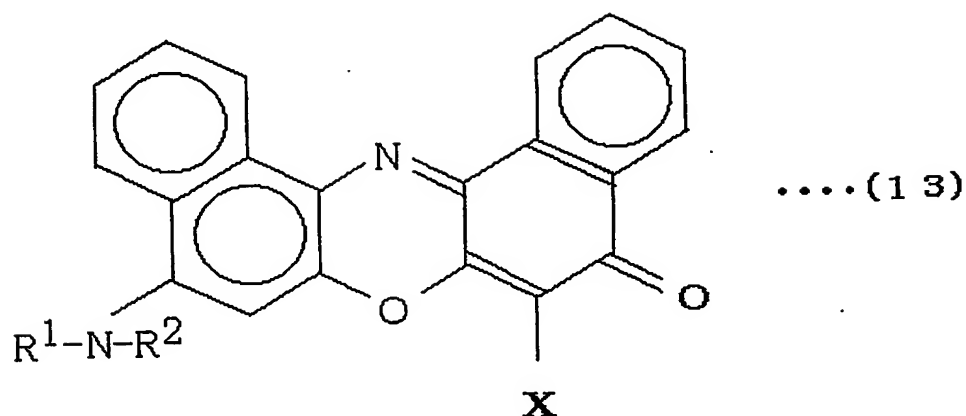
前記 $R^1$ が $R^3$ と共同して $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CR}^6\text{R}^7-$ であり、前記 $R^2$ が $R^5$ と共同して $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CR}^8\text{R}^9-$ であるときの式(1)は、式(12)で示すことができる。



この式(12)における $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 及びXは、前記と同様の意味を示す。

式(1)中、 $R^3$ および $R^4$ は、共に水素原子であることができ、又は共同して隣接するベンゼン環を含んでナフタレン環を形成することができる。 $R^3$ および $R^4$ が共同して隣接するベンゼン環を含んでナフタレン環を形成してなる赤色発光化合物

は、式（１３）で示される。



前記式（１３）における $R^1$ 、 $R^2$ 及び $X$ は、前記と同様の意味を表す。

また前記式（１）における $X$ として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子を挙げることができる。

式（１）で示されるナイルレッド系赤色発光化合物は、 $-NR^1R^2$ が電子供与性基であり、 $X$ で示されるハロゲン原子が電子吸引性基であるから、ナイルレッド骨格における $\pi$ 電子雲が広がるので、僅かのエネルギーにより赤色発光が容易になるものと推察される。この発明に係る新規ナイルレッド系赤色発光化合物は、 $R^1-N-R^2$ という電子供与性基がナイルレッド骨格における $\pi$ 電子雲に電子を供与すると言う構造により特徴付けられる。このナイルレッド系赤色発光化合物は、安定したナイルレッド骨格構造を有するので、化学的に安定となり、過酷な使用条件下においても、劣化しないという特異性を発揮する。

式（１）で示されるナイルレッド系赤色発光化合物は、次のようにして製造することができる。

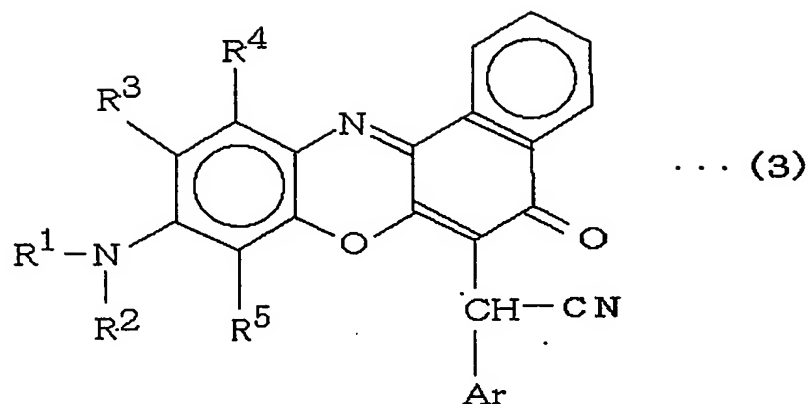
すなわち、式（２）で示されるナイルレッド系化合物とハロゲン化剤とを反応させる。

ハロゲン化剤としては、芳香環上の水素をハロゲンに置換することのできる一般的なハロゲン化剤を使用することができる。ハロゲン化剤の具体例として、例えば、芳香環上の水素を塩素で置換する場合には塩化スルフリル、五塩化リン等を挙げることができる。また一般的に、芳香環上の水素をハロゲンで置換する場合にはN-ハロコハク酸イミド例えばN-ブロモコハク酸イミド、及びハロマロン酸ジアルキル例えばブロモマロン酸ジアルキル等を挙げることができる。

前記式（２）で示されるナイルレッド系化合物と前記ハロゲン化剤とは、溶媒中で加熱することにより容易に反応する。該溶媒としては、無水酢酸、酢酸、炭素数が５以下である酸無水物、ベンゼン及びトルエン等の芳香族系溶剤、ジオキサン等を使用することができる。反応温度は、通常１００～２５０℃、好ましくは１００～１７０℃である。反応の終了後には、常法に従って精製操作及び分離操作をすることにより目的とするナイルレッド系赤色発光化合物を得ることができる。

この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物は、単にナイルレッド系化合物と前記ハロゲン化剤とを加熱するだけで容易に製造されることができる。このような簡便なナイルレッド系赤色発光化合物の製造方法は、工業的な製造方法である。

この発明に係る他のナイルレッド系赤色発光化合物は式（３）で示される。



式(3)中、 $R^1$ は、水素原子またはアルキル基例えば炭素数1～5の低級アルキル基である。 $R^1$ にて示される低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基及びペンチル基を挙げることができる。

前記 $R^2$ は、水素原子またはアルキル基例えば炭素数1～5の低級アルキル基である。 $R^2$ にて示される低級アルキル基としては、前記 $R^1$ の場合と同様である。 $R^1$ と $R^2$ とは、同じ低級アルキル基であっても、異なる低級アルキル基であっても良い。

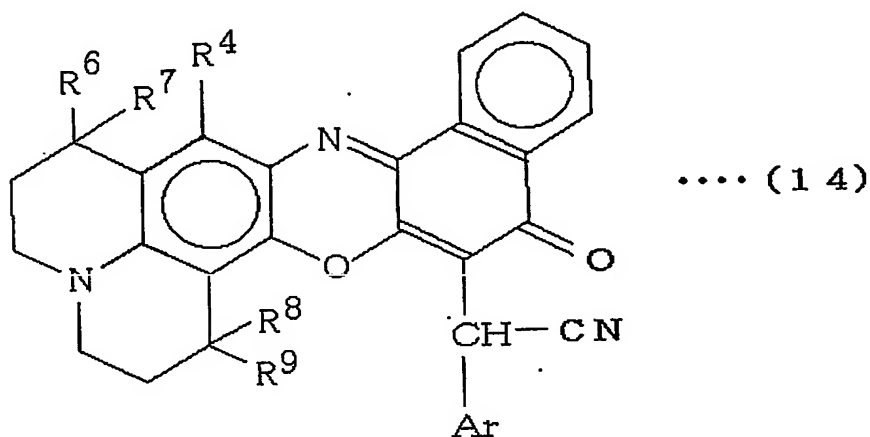
前記 $R^1$ は、 $R^3$ と共同して $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CR}^6\text{R}^7-$ (ただし、 $-\text{CR}^6\text{R}^7-$ における炭素はベンゼン環に結合し、 $R^6$ 及び $R^7$ は水素原子又は炭素数1～5の低級アルキル基を示し、 $R^6$ および $R^7$ は、同一であっても相違していても良い。)を形成する。

前記 $R^1$ 及び $R^2$ が低級アルキル基である場合に、好適な $-\text{NR}^1\text{R}^2$ として、ジエチルアミノ基、ジ-*n*-プロピルアミノ基、ジ-*i*-プロピルアミノ基、ブチル基等を挙げることができる。

前記 $R^2$ は、 $R^5$ と共同して $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CR}^8\text{R}^9-$ (ただし、 $-\text{CR}^8$

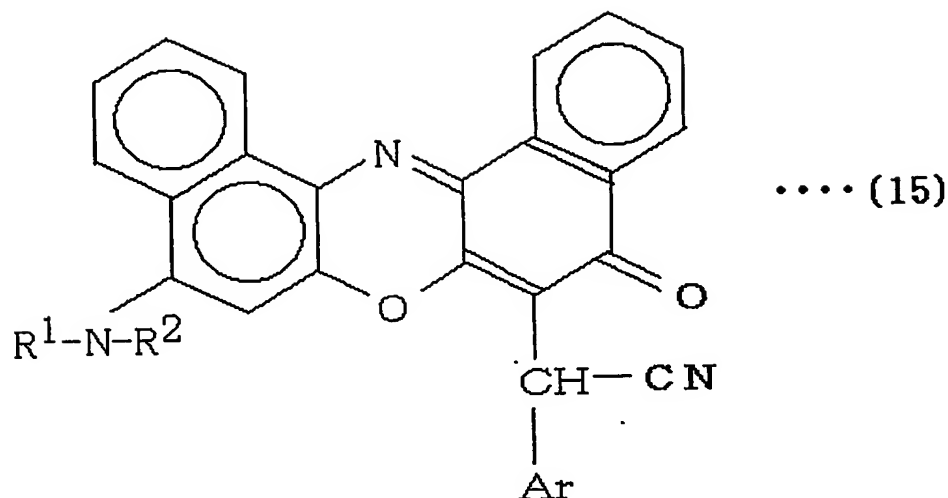
R<sup>9</sup> -における炭素はベンゼン環に結合し、R<sup>8</sup> 及びR<sup>9</sup> は水素原子又は炭素数1～5の低級アルキル基を示し、R<sup>8</sup> およびR<sup>9</sup> は、同一であっても相違していても良い。)を形成する。

前記R<sup>1</sup> がR<sup>3</sup> と共同して-CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> -CR<sup>6</sup> R<sup>7</sup> -であり、前記R<sup>2</sup> がR<sup>5</sup> と共同して-CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> -CR<sup>8</sup> R<sup>9</sup> -であるときの式(3)は、式(14)で示すことができる。



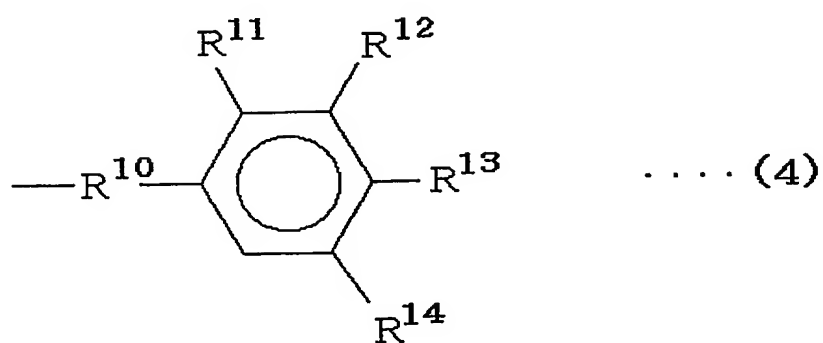
この式(14)におけるR<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>は、前記と同様の意味を示す。Arについては後述する。

式(3)中、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、共に水素原子であることができ、又は共同して隣接するベンゼン環を含んでナフタレン環を形成することができる。R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>が共同して隣接するベンゼン環を含んでナフタレン環を形成してなる赤色発光化合物は、式(15)で示される。



前記式 (15) における  $R^1$ 、及び  $R^2$  は、前記と同様の意味を表す。

また前記式 (3) における  $Ar$  は、式 (4)、(5) 又は (6) で示される構造を有する。



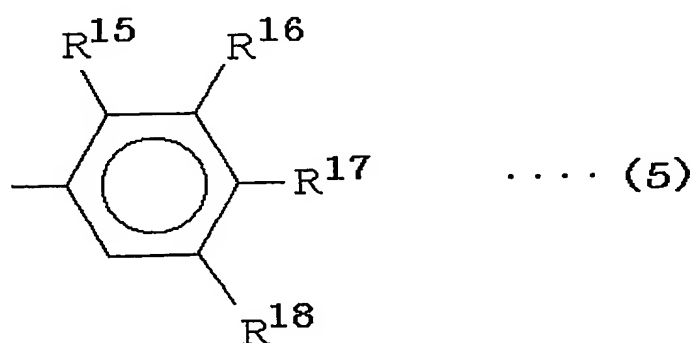
但し、 $R^{10}$  は、単結合又はメチレン基を示す。

$R^{1\ 1}$  は、水素原子、又は  $R^{1\ 2}$  と共同して形成される  $-CF_2-O-CF_2-$  を示す。

$R^{1\ 2}$  は、フッ素原子、シアノ基、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基（換言すると、基全体における炭素数が 1～5 であるとともに基中にフッ素元素を含有するフッ素原子含有低級アルキル基）、前記  $R^{1\ 1}$  と共同して形成される  $-CF_2-O-CF_2-$ 、又は  $R^{1\ 3}$  と共同して形成される  $-CF_2-O-CF_2-$  を示す。なおここで「フッ素原子含有低級アルキル基」は、フッ素原子を置換基として含有する低級アルキル基と言う意味に理解される。

$R^{1\ 3}$  は、水素原子、シアノ基、フッ素原子、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基、前記  $R^{1\ 2}$  と共同して形成される  $-CF_2-O-CF_2-$ 、又は式 (5) で示される基を示す。

$R^{1\ 4}$  は、 $R^{1\ 3}$  が水素原子であるときには水素原子又は炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基を示し、 $R^{1\ 3}$  が水素原子以外の基であるときには水素原子を示す。



但し、 $R^{1\ 5}$  は、水素原子、又は  $R^{1\ 6}$  と共同して形成される  $-CF_2-O-CF_2-$  を示す。



$R^{1\ 6}$  は、フッ素原子、シアノ基、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基、前記  $R^{1\ 5}$  と共同して形成される  $-CF_2-O-CF_2-$ 、又は  $R^{1\ 7}$  と共同して形成される  $-CF_2-O-CF_2-$  を示す。

$R^{1\ 7}$  は、水素原子、シアノ基、フッ素原子、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基、前記  $R^{1\ 6}$  と共同して形成される  $-CF_2-O-CF_2-$  を示す。

$R^{1\ 8}$  は、 $R^{1\ 7}$  が水素原子であるときには水素原子又は炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基を示し、 $R^{1\ 7}$  が水素原子以外の基であるときには水素原子を示す。

前記  $R^{1\ 2}$ 、 $R^{1\ 3}$ 、 $R^{1\ 6}$ 、及び  $R^{1\ 7}$  で示される炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基としては、フッ素原子含有メチル基例えば、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、及びモノフルオロメチル基、フッ素原子含有エチル基例えばペンタフルオロエチル基、フッ素原子含有プロピル基例えばヘキサフルオロプロピル基、フッ素原子含有ペンチル基等を挙げることができる。これらの中でも好ましいフッ素原子含有低級アルキル基はフッ素原子含有メチル基である。

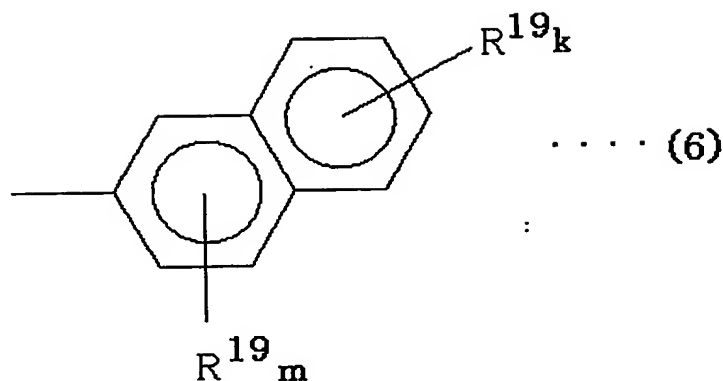
前記式 (3)、(14) 又は (15) 中の  $A_r$  において、 $R^{1\ 0}$  が単結合又はメチレン基である場合に、好適な  $R^{1\ 1}$ 、 $R^{1\ 2}$ 、 $R^{1\ 3}$  及び  $R^{1\ 4}$  の組合せ例を、表 1 に示す。

表 1

組合せ例	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>	R <sup>13</sup>	R <sup>14</sup>
1	-H	-CF <sub>3</sub>	-H	-CF <sub>3</sub>
2	-H	-F	-CF <sub>3</sub>	-H
3	-H	-CF <sub>3</sub>	-F	-H
4	-H	-CF <sub>3</sub>	-CN	-H
5	-H	-CN	-CF <sub>3</sub>	-H
6	-H	-F	-CN	-H
7	-H	-CN	-F	-H
8	-H	-F	-CF <sub>3</sub>	-H
9	-CF <sub>2</sub> -O-CF <sub>2</sub> -		-H	-H
10	-H	-CF <sub>2</sub> -O-CF <sub>2</sub> -		-H
11	-H	式 (5)	-H, -CF <sub>3</sub> , -CN, 又は-H	-H
12	-F	-F	-CF <sub>3</sub>	-H
13	-CF <sub>3</sub>	-H	-CF <sub>3</sub>	-H

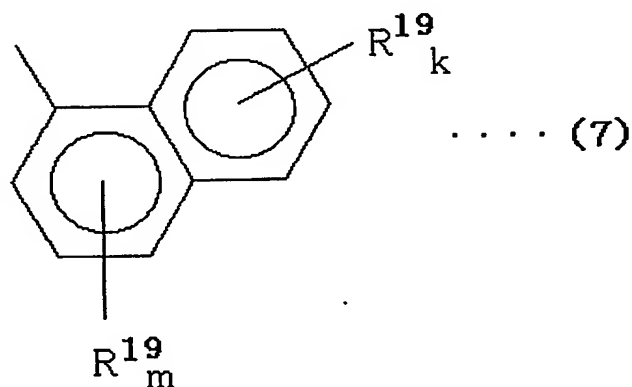
前記表 1 に示される好適例の外に、2, 4-ジフルオロフェニル基、2, 5-ジフルオロフェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、3, 4-ジフルオロフェニル基、及び 3, 5-ジフルオロフェニル基等のフッ化フェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、及び 3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル基等のトリフルオロメチルフェニル基、及び 4-フルオロ-3-トリフルオロメチルフェニル基、6-フルオロ-2-トリフルオロメチルフェニル基等のフルオロトリフルオロメチルフェニル基等を Ar の好適例として挙げる事ができる。

Ar の 1 つは、式 (6) で示される。



但し、 $R^{19}$  はフッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基を示す。 $k$ は1～4の整数を示し、 $m$ は1～3の整数を示す。 $m$ と $k$ との合計個数の $R^{19}$ は同一であっても相違していても良い。

$A_r$ の1つは式(7)で示される。



但し、 $R^{19}$  はフッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基を示す。 $k$ は1～4の整数を示し、 $m$ は1～3の整数を示す。 $m$ と $k$ との合計個数の $R^{19}$ は同一であっても相違していても良い。

式(6)又は(7)で示されるナフチル基は、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基と言う電子吸引性基を有しているので、ナイルレッド骨格における $\pi$ 電子とフッ素系の置換基又はシアノ基とが超共役効果を發揮して赤色発光を容易にする。

ナフチル基に結合する炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基は、式(4)における炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基と同様である。ナフチル基に結合する炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基の中でも、トリフルオロメチル基が好適である。

式(6)で示されるナフチル基の内、1-ナフチル基に関しては、例えば、1個のトリフルオロメチル基が2位、3位、4位、5位、6位、7位又は8位に結合する(トリフルオロメチル)-1-ナフチル基、フッ素原子が2位、3位、4位、5位、6位、7位又は8位に結合するフルオロ-1-ナフチル基、2個のトリフルオロメチル基が2位及び3位、2位及び4位、2位及び5位、2位及び6位、2位及び7位、2位及び8位、3位及び4位、3位及び5位、3位及び6位、3位及び7位、3位及び8位、4位及び5位、4位及び6位、4位及び7位、4位及び8位、5位及び6位、5位及び7位、5位及び8位、6位及び7位、6位及び8位、又は7位及び8位に結合するビス(トリフルオロメチル)-1-ナフチル基、2個のフッ素原子が2位及び3位、2位及び4位、2位及び5位、2位及び6位、2位及び7位、2位及び8位、3位及び4位、3位及び5位、3位及び6位、3位及び7位、3位及び8位、4位及び5位、4位及び6位、4位及び7位、4位及び8位、5位及び6位、5位及び7位、5位及び8位、6位及び7位、6位及び8位、又は7位及び8位に結合するジフルオロ-1-ナフチル基、3個のトリフルオロメチル基が2位、3位及び4位、2位、3位及び5位、2位、3位及び6位、2位、3位及び7位、2位、3位及び8位、2位、4位及び5位、2位、4位及び6位、2位、4位及び7位、2位、4位及び8位、2位、5位及び6位、2位、5位及び7位、

2位、5位及び8位、2位、6位及び7位、2位、5位及び8位、3位、4位及び5位、3位、4位及び6位、3位、4位及び7位、3位、4位及び8位、3位、5位及び6位、3位、5位及び7位、3位、5位及び8位、3位、6位及び7位、3位、6位及び8位、4位、7位及び8位、4位、5位及び6位、4位、5位及び7位、4位、5位及び8位、4位、6位及び7位、4位、6位及び8位、4位、7位及び8位、5位、6位及び7位、5位、6位及び8位、5位、7位及び8位、並びに6位、7位及び8位に結合するトリ（トリフルオロメチル）－1－ナフチル基、3個のフッ素原子が2位、3位及び4位、2位、3位及び5位、2位、3位及び6位、2位、3位及び7位、2位、3位及び8位、2位、4位及び5位、2位、4位及び6位、2位、4位及び7位、2位、4位及び8位、2位、5位及び6位、2位、5位及び7位、2位、5位及び8位、2位、6位及び7位、2位、5位及び8位、3位、4位及び5位、3位、4位及び6位、3位、4位及び7位、3位、4位及び8位、3位、5位及び6位、3位、5位及び7位、3位、5位及び8位、3位、6位及び7位、3位、6位及び8位、4位、7位及び8位、4位、5位及び6位、4位、5位及び7位、4位、5位及び8位、4位、6位及び7位、4位、6位及び8位、4位、7位及び8位、5位、6位及び7位、5位、6位及び8位、5位、7位及び8位、並びに6位、7位及び8位に結合するトリフルオロー1－ナフチル基、並びに2，3，4，5，6，7，8－ヘプタフルオロー1－ナフチル基を挙げることができる。

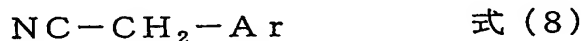
式（7）で示されるナフチル基の内、例えば、1個のトリフルオロメチル基が1位、3位、4位、5位、6位、7位又は8位に結合する（トリフルオロメチル）－2－ナフチル基、フッ素原子が1位、3位、4位、5位、6位、7位又は8位に結合するフルオロー2－ナフチル基、2個のトリフルオロメチル基が1位及び3位、1位及び4位、1位及び5位、1位及び6位、1位及び7位、1位及び8位、3位及び4位、3位及び5位、3位及び6位、3位及び7位、3位及び8位、4位及び5位、4位及び6位、4位及び7位、4位及び8位、5位及び6位、5位及び7位、5位及び8位、6位及び7位、6位及び8位、又は7位及び8位に結合するビス

(トリフルオロメチル) - 2 - ナフチル基、2 個のフッ素原子が 1 位及び 3 位、1 位及び 4 位、1 位及び 5 位、1 位及び 6 位、1 位及び 7 位、1 位及び 8 位、3 位及び 4 位、3 位及び 5 位、3 位及び 6 位、3 位及び 7 位、3 位及び 8 位、4 位及び 5 位、4 位及び 6 位、4 位及び 7 位、4 位及び 8 位、5 位及び 6 位、5 位及び 7 位、5 位及び 8 位、6 位及び 7 位、6 位及び 8 位、又は 7 位及び 8 位に結合するジフルオロ - 2 - ナフチル基、3 個のトリフルオロメチル基が 1 位、3 位及び 4 位、1 位、3 位及び 5 位、1 位、3 位及び 6 位、1 位、3 位及び 7 位、1 位、3 位及び 8 位、1 位、4 位及び 5 位、1 位、4 位及び 6 位、1 位、4 位及び 7 位、1 位、4 位及び 8 位、1 位、5 位及び 6 位、1 位、5 位及び 7 位、1 位、5 位及び 8 位、1 位、6 位及び 7 位、1 位、5 位及び 8 位、3 位、4 位及び 5 位、3 位、4 位及び 6 位、3 位、4 位及び 7 位、3 位、4 位及び 8 位、3 位、5 位及び 6 位、3 位、5 位及び 7 位、3 位、5 位及び 8 位、3 位、6 位及び 7 位、3 位、6 位及び 8 位、4 位、7 位及び 8 位、4 位、5 位及び 6 位、4 位、5 位及び 7 位、4 位、5 位及び 8 位、4 位、6 位及び 7 位、4 位、6 位及び 8 位、4 位、7 位及び 8 位、5 位、6 位及び 7 位、5 位、6 位及び 8 位、5 位、7 位及び 8 位、並びに 6 位、7 位及び 8 位に結合するトリ (トリフルオロメチル) - 2 - ナフチル基、3 個のフッ素原子が 1 位、3 位及び 4 位、1 位、3 位及び 5 位、1 位、3 位及び 6 位、1 位、3 位及び 7 位、1 位、3 位及び 8 位、1 位、4 位及び 5 位、1 位、4 位及び 6 位、1 位、4 位及び 7 位、1 位、4 位及び 8 位、1 位、5 位及び 6 位、1 位、5 位及び 7 位、1 位、5 位及び 8 位、1 位、6 位及び 7 位、1 位、5 位及び 8 位、3 位、4 位及び 5 位、3 位、4 位及び 6 位、3 位、4 位及び 7 位、3 位、4 位及び 8 位、3 位、5 位及び 6 位、3 位、5 位及び 7 位、3 位、5 位及び 8 位、3 位、6 位及び 7 位、3 位、6 位及び 8 位、4 位、7 位及び 8 位、4 位、5 位及び 6 位、4 位、5 位及び 7 位、4 位、5 位及び 8 位、4 位、6 位及び 7 位、4 位、6 位及び 8 位、4 位、7 位及び 8 位、5 位、6 位及び 7 位、5 位、6 位及び 8 位、5 位、7 位及び 8 位、並びに 6 位、7 位及び 8 位に結合するトリフルオロ - 2 - ナフチル基、並びに 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8 - ヘプタフルオロ - 2 - ナフチル基を挙げることができる。

式(3)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物は、 $-NR^1R^2$ が電子供与性基であり、 $-Ar$ が電子吸引性基であるから、この $Ar$ に隣接する $-CH-$ における $H$ が $\delta^+$ となり、この $CH$ と隣接のベンゼン環における $C$ との結合が二重結合性となることにより余剰超共役効果が奏され、その結果としてナイルレッド骨格における $\pi$ 電子雲が広がるので、僅かのエネルギーにより赤色発光が容易になるものと推察される。この発明に係る新規ナイルレッド系赤色発光化合物は、 $R^1-N-R^2$ という電子供与性基がナイルレッド骨格における $\pi$ 電子雲に電子を供与し、芳香族系電子吸引性基である $Ar$ により電子を吸引するという構造により特徴付けられる。このナイルレッド系赤色発光化合物は、安定したナイルレッド骨格構造を有するので、化学的に安定となり、過酷な使用条件下においても、劣化しないという特異性を発揮する。

式(3)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物は、次のようにして製造することができる。

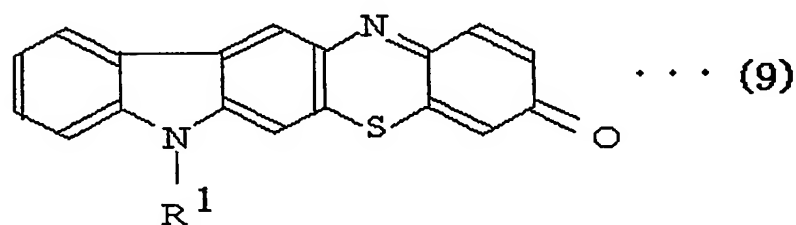
すなわち、式(2)で示されるナイルレッド系化合物と式(8)で示される電子吸引性芳香族系アセトニトリルとを反応させる。



前記式(3)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物と前記電子吸引性芳香族系アセトニトリルとは、溶媒中で加熱することにより容易に反応する。該溶媒としては、無水酢酸、酢酸、炭素数が5以下である酸無水物、ベンゼン及びトルエン等の芳香族系溶剤、ジオキサン等を使用することができる。反応温度は、通常 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $100 \sim 170^\circ\text{C}$ である。反応の終了後には、常法に従って精製操作及び分離操作をすることにより目的とするナイルレッド系赤色発光化合物を得ることができる。

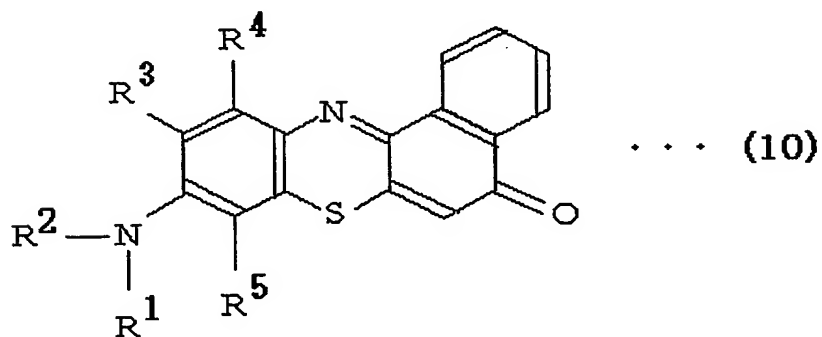
この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物は、単にナイルレッド系化合物と前記電子吸引性芳香族系アセトニトリルとを加熱するだけで容易に製造されることができる。このような簡便なナイルレッド系赤色発光化合物の製造方法は、工業的な製造方法である。

この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物は式（９）で示される。



但し、式中、 $R^1$ は前記と同様の意味を示す。

この発明に係る他のナイルレッド系赤色発光化合物は、下記式（１０）で示される。

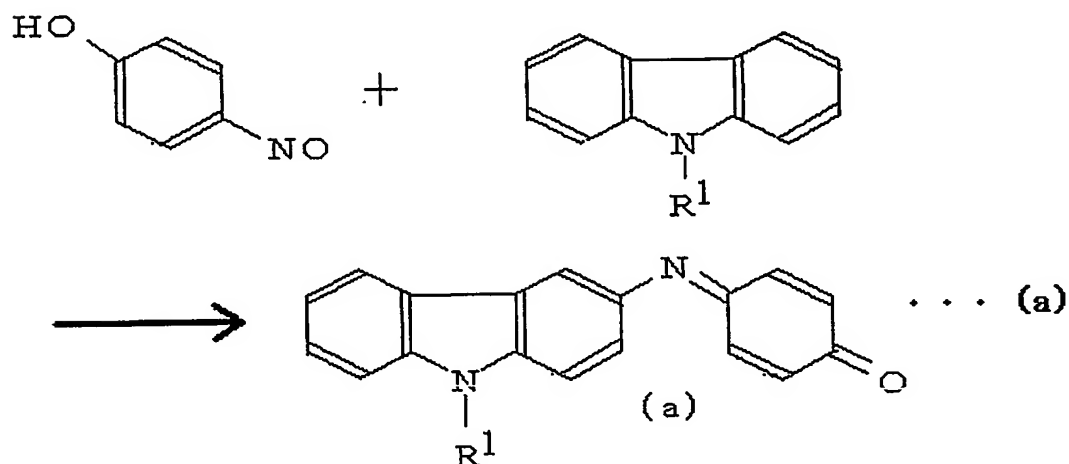


但し、式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、及び $R^5$ は前記と同様の意味を示す。



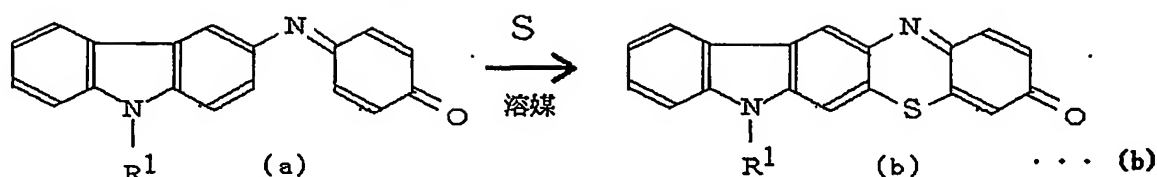
前記式（９）で示されるナイルレッド系赤色発光化合物は、以下のようにして製造されることができる。

まず、以下の反応式（ａ）に従って、４－ニトロソフェノールと分子内の窒素原子に置換基 $R^1$ （但し、 $R^1$ は前記と同様の意味を示す。）が結合したカルバゾール類とを反応させて式（ａ）で示される生成物を合成する。



この反応式（a）で示される反応は、反応原料を例えば溶媒である硫酸中で、温度 $-70 \sim -40^\circ\text{C}$ に冷却しながら、 $1 \sim 10$ 時間程度の時間をかけて攪拌することにより、進行する。

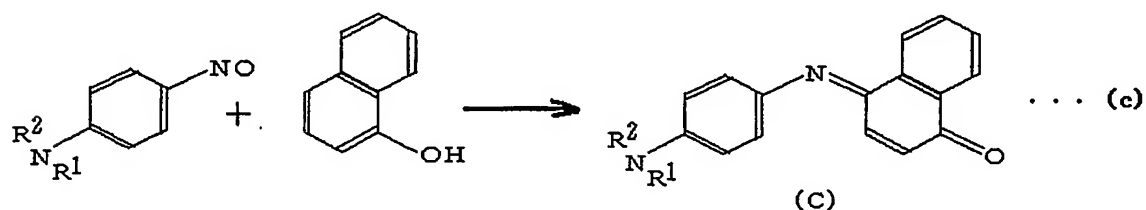
次いで、以下の反応式（b）に示されるように、前記反応により得られる生成物（a）と硫黄とを、*o*-ジクロロベンゼン等の極性芳香族化合物溶媒中で反応させることにより、前記式（9）で示されるこの発明のナイルレッド系赤色発光化合物（b）が製造される。なお、前記極性芳香族化合物溶媒は、極性を有する芳香族化合物であって、この発明における反応の進行を妨げない溶剤をいう。



この反応式 (b) に示される反応の条件として、100～250℃に30分～5時間の時間をかけて加熱することを挙げることができる。

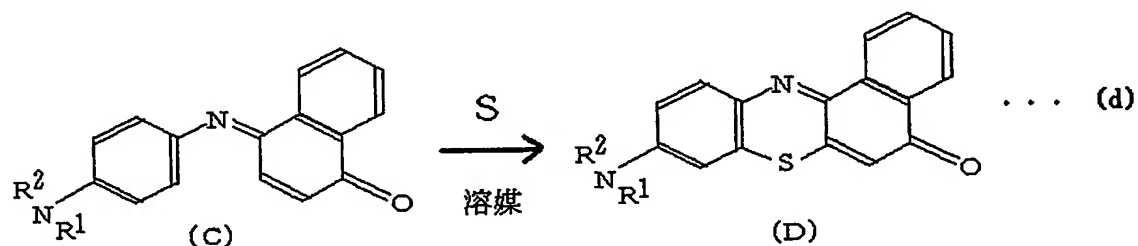
一方、この発明に係る前記式 (10) で示されるナイルレッド系赤色発光化合物は、以下のようにして製造されることができる。

まず、以下の反応式 (c) 式に従って、分子内の窒素原子に置換基 R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> (但し、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は前記と同様の意味を示す。) が結合した 4-ニトロソアニリン類 (4-ニトロソアニリン類を示す式においては、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、及び R<sup>5</sup> の置換基を省略しているが、これは、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、及び R<sup>5</sup> の置換基を有さない 4-ニトロソアニリン類を排除することを意味していない。) と 1-ナフトールとを反応させ、式 (c) で示される生成物を合成する。



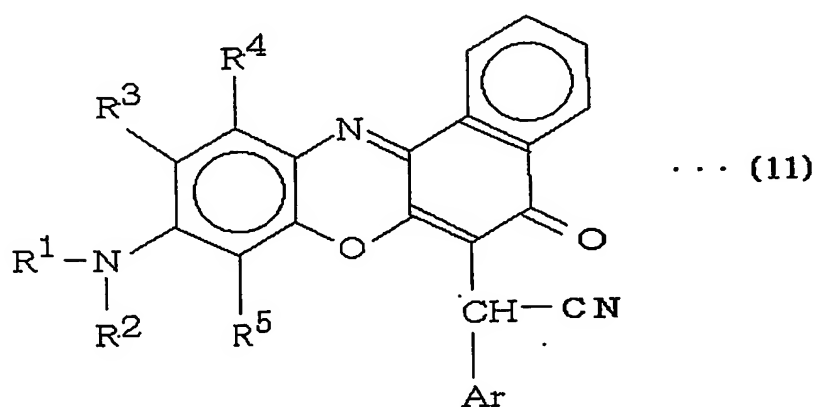
この反応式 (c) で示される反応は、たとえば、アルカリ性にした水性溶媒たとえば水中で、冷却しながら反応原料を混合し、次いで 0～100℃で 1～10 時間程度の時間をかけて攪拌することにより、進行する。

次いで、以下の反応式（d）に示されるように、前記反応により得られる生成物（a）と硫黄とを、o-ジクロロベンゼン等の極性芳香族化合物溶媒中で反応させることにより、前記式（10）で示されるこの発明のナイルレッド系赤色発光化合物（d）が製造される。



この反応式（d）に示される反応の条件として、 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ に30分～5時間の時間をかけて加熱することを挙げることができる。

前記式（10）で示される構造を有するナイルレッド系赤色発光化合物は、式（11）で示す構造を有するナイルレッド系赤色発光化合物の原料乃至前駆体として有用である。



前記式(11)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及びAr前記と同様の意味を有する。

式(11)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物は、 $-NR^1R^2$ が電子供与性基であり、骨格中に結合する窒素原子とカルボニル基とでキノイド構造が形成されていることにより、カルボニル基側に $\pi$ 電子の偏りが生じ、しかもフッ素原子を結合するArが強力な電子吸引性基であることによりArに結合する $-CH-$ の水素が $\delta^+$ となり、その結果Arに結合するCHと隣接する芳香環との単結合が余剰共役効果により二重結合性を帯び、キナクリドン骨格上の $\pi$ 電子がAr側にも偏ることになる。そのような電子の偏りにより、僅かのエネルギーにより赤色発光が容易になる。この発明に係る新規なナイルレッド系赤色発光化合物は、 $R^1-N-R^2$ という電子供与性基がナイルレッド骨格における $\pi$ 電子雲に電子を供与し、芳香族系電子吸引性基であるArにより電子を吸引すると言う構造により特徴付けられる。このナイルレッド系赤色発光化合物は、化学的に安定したナイルレッド骨格構造を有するので、過酷な使用条件下においても、劣化しないという特異性を発揮する。

式(11)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物は、次のようにして製造することができる。

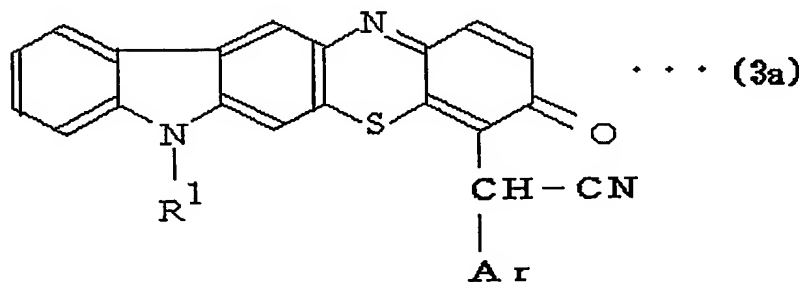
すなわち、式(10)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物と $NC-CH_2-Ar$ (但し、Arは前記と同様の意味を示す。)で示される電子吸引性芳香族系アセトニトリルとを反応させる。

前記ナイルレッド系化合物と前記電子吸引性芳香族系アセトニトリルとは、溶媒中で加熱することにより容易に反応する。該溶媒としては、無水酢酸、酢酸、炭素数が5以下である酸無水物、ベンゼン及びトルエン等の芳香族系溶剤、ジオキサン等を使用することができる。反応温度は、通常 $100\sim 250^{\circ}C$ 、好ましくは $10$

0～170℃である。反応の終了後には、常法に従って精製操作及び分離操作をすることにより目的とするナイルレッド系赤色発光化合物を得ることができる。

この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物は、単にナイルレッド系化合物と前記電子吸引性芳香族系アセトニトリルとを加熱するだけで容易に製造されることができる。このような簡便なナイルレッド系赤色発光化合物の製造方法は、工業的な製造方法である。

なお、式(9)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物は、以下の式(3a)で示す構造を有するナイルレッド系赤色発光化合物の原料乃至前駆体として有用である。式(3a)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物は、前記式(9)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物と $\text{NC}-\text{CH}_2-\text{Ar}$ （但し、 $\text{Ar}$ は前記と同様の意味を示す。）で示される電子吸引性芳香族系アセトニトリルとを反応させることにより、式(10)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物と同様にして容易に製造することができる。



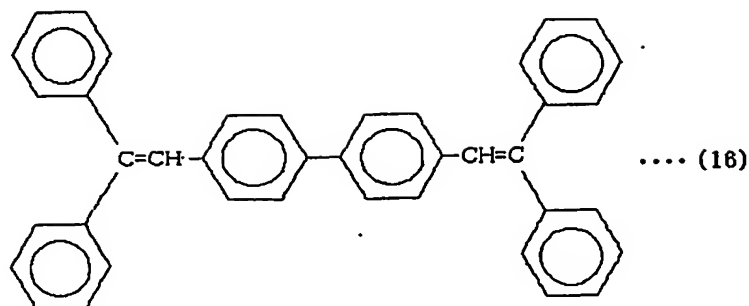
以下にこの発明に係る発光素子について説明する。

図1は、一層型有機EL素子でもある発光素子の断面構造を示す説明図である。図1に示されるように、この発光素子Aは、透明電極2を形成した基板1上に、発

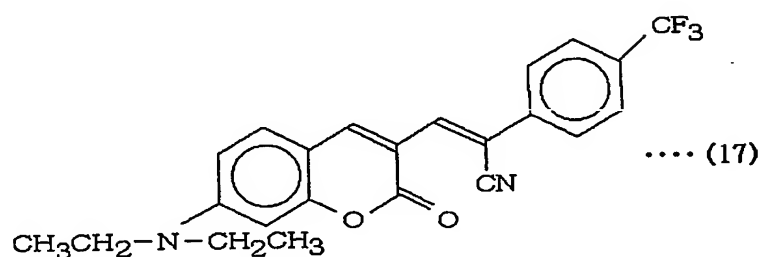
光材料を含有する発光層 3 及び電極層 4 をこの順に積層して成る。

図 1 に示される発光素子は、その発光層 3 にこの発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物、青色発光化合物、及び緑色発光化合物をバランス良く含有していると、透明電極 2 及び電極層 4 に電流を通电すると、白色に発光する。白色発光させるためにこの発光層 3 に含有されるところの、この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物、青色発光化合物、及び緑色発光化合物の全含有量及び各含有量比は、各発光化合物の種類に応じて相違し、具体的には各発光化合物の種類に応じて適宜に決定される。またこの発光素子を赤色に発光させることを企図するのであれば、この発光層 3 にはこの発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物を含有させるのがよい。また、この発光素子で白色及び赤色以外の任意の色の光を発光させることを企図するのであれば、この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物、青色発光化合物、及び緑色発光化合物の全含有量及び各含有量比を適宜に変更するのがよい。例えば、この発明に係る発光素子を白色に発光させるには、発光層におけるナイルレッド系赤色発光化合物と青色発光化合物と緑色発光化合物との配合割合は、通常、重量比で、 $5 \sim 200 : 10 \sim 100 : 50 \sim 20000$ であり、好ましくは $10 \sim 100 : 50 \sim 500 : 100 \sim 10000$ である。

前記青色発光化合物としては、ジフェニルビニルビフェノール系青色発光化合物、スチルベン系青色発光化合物等を挙げることができる。好適なジフェニルビニルビフェノール系青色発光化合物としては、式 (16) で示される DPVB i 等を挙げることができる。



前記緑色発光化合物としては、クマリン系緑色発光化合物、インドフェノール系緑色発光化合物及びインジゴ系緑色発光化合物を挙げることができ、式(17)で示されるクマリン系緑色発光化合物が好適である。



発光は、前記透明電極2と前記電極層4との間に電界が印加されると、電極層4側から電子が注入され、透明電極2から正孔が注入され、更に電子が発光層3において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

図1に示される発光素子Aは、その全体形状を大面積の平面形状にすると、例えば壁面、あるいは天井に装着して、大面積壁面白色発光素子、及び大面積天井面白色発光素子等の面状発光照明装置とすることができる。つまり、この発光素子は、従来の蛍光灯のような線光源あるいは電球と言った点光源に代えて面光源として利用されることができる。特に、居住のための室内、事務用の室内、車両室内等の壁

面、天井面、あるいは床面を、この発明に係る発光素子を使用して面光源として発光ないし照明することができる。さらに、この発光素子Aをコンピュータにおける表示画面、携帯電話における表示画面、金銭登録機における数字表示画面等のバックライトに使用することができる。その他、この発光素子Aは、直接照明、間接照明等の様々の光源として使用されることができ、また、夜間に発光させることができ、視認性が良好である広告装置、道路標識装置、及び発光掲示板、更には自動車等の車両におけるブレーキランプ等の光源に使用されることもできる。しかも、この発光素子Aは、特定の化学構造を有する赤色発光化合物を発光層に有するので、発光寿命が長い。したがって、この発光素子Aにより発光が長寿命である光源とすることができる。

上述したことから理解されるように、発光素子Aにおける発光層に、この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物が含有されていて、青色発光化合物及び緑色発光化合物が含有されていないときには、この発光素子Aは鮮やかな赤色に発光する。

また、この発光素子Aを、筒状に形成された基板1と、その基板1の内面側に透明電極2、発光層3及び電極層4をこの順に積層してなる管状発光体とすることができる。この発光素子Aは、水銀を使用していないので、従来の水銀を使用する蛍光灯に代替して環境に優しい光源とすることができる。

基板1としては、透明電極2をその表面に形成することができる限り、公知の基板を採用することができる。この基板1として、例えばガラス基板、プラスチックシート、セラミック、表面に絶縁塗料層を形成する等の、表面を絶縁性に加工してなる金属板等を挙げることができる。

この基板1が不透明であるときには、発光層に、青色発光化合物、緑色発光化合物及びこの発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物を含有する発光素子は、基板



1とは反対側に白色光を照射することができる片面照明装置である。また、この基板1が透明であるときには、発光素子の基板1側及びその反対側の面から、白色光を照射することができる両面照明装置である。

前記透明電極2としては、仕事関数が大きくて透明であり、電圧を印加することにより陽極として作用して前記発光層3にホールを注入することができる限り様々の素材を採用することができる。具体的には、透明電極2は、ITO、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdO}$ 等、及びそれらの化合物等の無機透明導電材料、及びポリアニリン等の導電性高分子材料等で形成することができる。

この透明電極2は、前記基板1上に、化学気相成長法、スプレーパイロリシス、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタ法、イオンビームスパッタ法、イオンプレーティング法、イオンアシスト蒸着法、その他の方法により形成されることができる。

なお、基板が不透明部材で形成されるときには、基板上に形成される電極は透明電極である必要はない。

発光層3は、赤色を発光させるときにはこの発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物を含有し、また、白色を発光させるときには青色発光化合物、緑色発光化合物及びこの発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物を含有する層である。この発光層3は、この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物、又はナイルレッド系赤色発光化合物、緑色発光化合物及びこの発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物を高分子中に分散してなる高分子膜として形成することができ、また、この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物、又は青色発光化合物、緑色発光化合物及びこの発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物を前記透明電極2上に蒸着してなる蒸着膜として形成することができる。

前記高分子膜における高分子としては、ポリビニルカルバゾール、ポリ（３－アルキレンチオフェン）、アリールアミンを含有するポリイミド、ポリフルオレイン、ポリフェニレンビニレン、ポリ－ $\alpha$ －メチルスチレン、ビニルカルバゾール／ $\alpha$ －メチルスチレン共重合体等を挙げることができる。これらの中でも好ましいのは、ポリビニルカルバゾールである。

前記高分子膜中におけるこの発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物の含有量、又は青色発光化合物、緑色発光化合物及びこの発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物の総含有量は、通常、０．０１～２重量％、好ましくは０．０５～０．５重量％である。

前記高分子膜の厚みは、通常３０～５００nm、好ましくは１００～３００nmである。高分子膜の厚みが薄すぎると発光光量が不足することがあり、高分子膜の厚みが大きすぎると、駆動電圧が高くなりすぎて好ましくないことがあり、また、面状体、管状体、湾曲体、環状体とするときの柔軟性に欠けることがある。

前記高分子膜は、前記高分子とこの発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物、又は青色発光化合物、緑色発光化合物及びこの発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物とを適宜の溶媒に溶解してなる溶液を用いて、塗布法例えばスピンキャスト法、コート法、及びディップ法等により形成することができる。

前記発光層３が蒸着膜であるとき、その蒸着膜の厚みは、発光層における層構成等により相違するが、一般的には０．１～１００nmである。蒸着膜の厚みが小さすぎるとき、あるいは大きすぎるときには、前述したのと同様の問題を生じることがある。

前記電極層４は、仕事関数の小さな物質が採用され、例えば、MgAg、アルミニウム合金、金属カルシウム等の、金属単体又は金属の合金で形成されることがで

きる。好適な電極層 4 はアルミニウムと少量のリチウムとの合金電極である。この電極層 4 は、例えば基板 1 の上に形成された前記発光層 3 を含む表面に、蒸着技術により、容易に形成することができる。

塗布法及び蒸着法のいずれを採用して発光層を形成するにしても、電極層と発光層との間に、バッファ層を介装するのが好ましい。

前記バッファ層を形成することのできる材料として、例えば、フッ化リチウム等のアルカリ金属化合物、フッ化マグネシウム等のアルカリ土類金属化合物、酸化アルミニウム等の酸化物、4, 4'-ビスカルバゾールビフェニル (Cz-TPD) を挙げることができる。また、例えばITO等の陽極と有機層との間に形成されるバッファ層を形成する材料として、例えばm-MTDATA (4, 4', 4''-トリス (3-メチルフェニルフェニルアミノ) トリフェニルアミン)、フタロシアニン、ポリアニリン、ポリチオフェン誘導体、無機酸化物例えば酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム、フッ化リチウムを挙げることができる。これらのバッファ層は、その材料を適切に選択することにより、発光素子である有機EL素子の駆動電圧を低下させることができ、発光の量子効率を改善することができ、発光輝度の向上を達成することができる。

次にこの発明に係る発光素子の第2の例を図に示す。図2は、発光素子である多層型有機EL素子の断面を示す説明図である。

図2に示すように、この発光素子Bは、基板1の表面に、透明電極2、ホール輸送層5、発光層3a, 3b、電子輸送層6及び電極層4をこの順に積層してなる。

基板1、透明電極2、及び電極層4については、図1に示された発光素子Aにおけるのと、同様である。

図2に示される発光素子Bにおける発光層は発光層3a及び発光層3bよりなり、発光層3aは発光化合物を蒸着してなる蒸着膜である。発光層3bは、DPVB<sub>i</sub>層である。このDPVB<sub>i</sub>層は、ホスト材料的な機能を有する層である。

前記ホール輸送層5に含まれるホール輸送物質としては、トリフェニルアミン系化合物例えばN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(m-トリル)-ベンジジン(TPD)、及び $\alpha$ -NPD等、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、複素環系化合物、 $\pi$ 電子系スターバースト正孔輸送物質等を挙げることができる。

前記電子輸送層6に含まれる電子輸送物質としては、前記電子輸送性物質としては、例えば、2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ピフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール誘導体及び2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、並びに2,5-ビス(5'-tert-ブチル-2'-ベンゾキサゾリル)チオフェン等を挙げることができる。また、電子輸送性物質として、例えばキノリノールアルミ錯体(A1q3)、ベンゾキノリノールベリリウム錯体(Bebq2)等の金属錯体系材料を好適に使用することもできる。

図2における発光素子Bでは、電子輸送層6はA1q3を含有する。

各層の厚みは、従来から公知の多層型有機EL素子におけるのと同様である。

図2に示される発光素子Bは、図1に示される発光素子Aと同様に作用し、発光する。したがって、図2に示される発光素子Bは、図1に示される発光素子Aと同様の用途を有する。

図3に、この発明に係る発光素子の第3の例を示す。図3は、多層型有機EL素子である発光素子の断面を示す説明図である。

図 3 に示される発光素子 C は、基板 1 の表面に、透明電極 2、ホール輸送層 5、発光層 3、電子輸送層 8 及び電極層 4 をこの順に積層してなる。

この図 3 に示す発光素子 C は前記発光素子 B と同様である。

図 4 に発光素子の他の例を示す。この図 4 に示す発光素子 D は、基板 1、電極 2、ホール輸送層 5、発光層 3 及び電極層 4 をこの順に積層してなる。

前記図 1 ～ 4 に示される発光素子の外に、基板上に形成された透明電極である陽極と電極層である陰極との間に、ホール輸送性物質を含有するホール輸送層と、この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物含有の電子輸送性発光層とを積層して成る二層型有機低分子発光素子（例えば、陽極と陰極との間に、ホール輸送層と、ゲスト色素としてこの発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物及びホスト色素を含有する発光層とを積層して成る二層型色素ドープ型発光素子）、陽極と陰極との間に、ホール輸送性物質を含有するホール輸送層と、この発明における赤色発光化合物と電子輸送性物質とを共蒸着してなる電子輸送性発光層とを積層して成る二層型有機発光素子（例えば、陽極と陰極との間に、ホール輸送層と、ゲスト色素としてこの発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物及びホスト色素とを含有する電子輸送性発光層とを積層して成る二層型色素ドープ型有機発光素子）、陽極と陰極との間に、ホール輸送層、この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物含有の発光層及び電子輸送層を積層して成る三層型有機発光素子を挙げることができる。

この発光素子における電子輸送性発光層は、通常の場合、50～80%のポリビニルカルバゾール（PVK）と、電子輸送性発光剤 5～40%と、この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物 0.01～20%（重量）とで形成されていると、赤色発光が高輝度で起こる。

また、前記発光層中には、増感剤としてルブレンが含有されているのが好ましく、特に、ルブレンとA1q3とが含有されているのが好ましい。

この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物を利用した赤色発光素子、又は青色発光化合物、緑色発光化合物及びこの発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物を利用した白色発光素子は、例えば一般に直流駆動型の有機EL素子として使用することができ、また、パルス駆動型の有機EL素子及び交流駆動型の有機EL素子としても使用することができる。

## 実施例

### (実施例1)

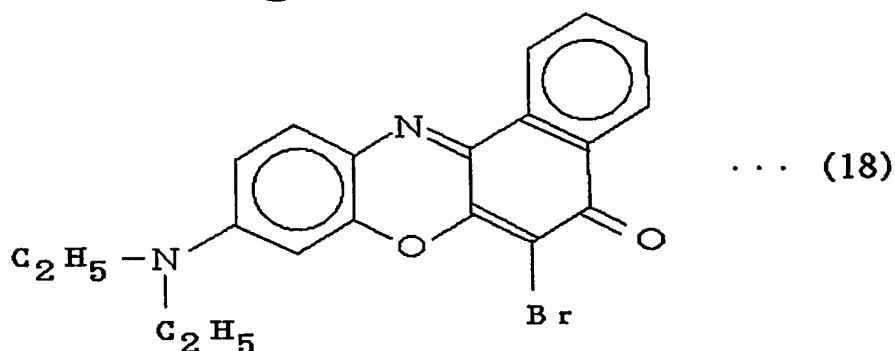
#### <ナイルレッド系赤色発光化合物の合成>

500mlのナスフラスコに、ナイルレッド5.0g (15.7mmol)、プロモマロン酸ジエチル5.63g (23.6mmol) 及び無水酢酸250mlを入れた。このナスフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで135℃に加熱し、2.5時間かけて反応させた。エバポレータを用いて無水酢酸を溜去した。得られた固体を、シリカゲルを充填したカラムに装填し、ベンゼンを展開液として精製し、濃緑固体200mgを得た。この濃緑固体の融点は204～205℃であった。この濃緑固体のIRチャートを図5に、NMRチャートを図6に示す。この濃緑固体の元素分析結果を以下に示す。

計算値 C:60.47 H:4.31 N:7.05 O:8.05 Br:20.11

測定値 C:59.19 H:4.24 N:6.43 O:8.36 Br:21.61

これらのデータから、この濃緑固体を以下の式(18)で示される構造を有するナイルレッド系赤色発光化合物と同定した。



ベンゼンに式(18)で示される前記濃緑固体を10mg/Lの濃度になるように溶解して試料液を調製した。この試料液を、島津製作所製のF-4500型分光蛍光光度計に装填して、以下の条件にて蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光スペクトルを図7に示した。

#### 測定条件

測定モード	波長スキャン
励起波長	365nm
蛍光開始波長	400nm
蛍光終了波長	700nm
スキンスピード	1200nm/分
励起側スリット	5.0nm
蛍光側スリット	5.0nm
ホトマル電圧	700V

図7から判るように、この実施例で得られたナイルレッド系赤色発光化合物は、550～700nmに蛍光発光が見られる。

#### <スピンコートによる発光層塗膜を有する発光素子>

5mlのメスフラスコに、ポリビニルカルバゾール 70mg、2,5-ビス(1

ーナフチル) - 1, 3, 4-オキサジアゾール (BND) 30 mg、及び前記実施例 1 で得られたところの式 (18) で示される濃緑固体 0.15 mg を秤量し、ジクロロエタンを加えて 5 ml になるように赤色発光化合物含有溶液を調製した。この赤色発光化合物含有溶液は、超音波洗浄器 ((株) エスエヌディ製、US-2) で超音波を 20 分間照射することにより、十分に均一なものにされた。ITO 基板 (50×50 mm、ITO 透明電極の厚み 200 μm、三容真空工業 (株) 製) をアセトンで 10 分間超音波洗浄した後に 2-プロパノールで 10 分間超音波洗浄し、窒素でブローして乾燥させた。その後に、前記したフォト・フェイス・プロセッサ (波長 254 nm) で 5 分間 UV を照射して洗浄した。スピコート (ミカサ (株) 製、1H-D7) を用いて洗浄乾燥の終了した ITO 基板に、調製しておいた前記赤色発光化合物含有溶液を滴下し、回転数 1,500 rpm、回転時間 3 秒にてスピコートして乾燥厚が 100 μm となるように製膜した。製膜した基板を、50℃の恒温槽中で 30 分乾燥させた後に、真空蒸着装置 (大亜真空技研 (株) 製、VDS-M2-46 型) でアルミ合金 (Al:Li=99:1 重量比、(株) 高純度化学研究所製) 電極を、 $4 \times 10^{-6}$  Torr で約 150 nm の厚みに蒸着し、図 1 に示される構造の赤色発光素子を製作した。

この赤色発光素子は、(株) トプコン製の BM-7 Fast で徐々に電圧を上げながら輝度及び色度を測定した。その結果、電圧 20 V 及び電流 10.65 mA で輝度が  $1095.00 \text{ Cd/m}^2$ 、CIE 色度における X 座標 (以下において色度 X と称する。) が 0.6642 及び E 色度における Y 座標 (以下において色度 Y と称する。) が 0.3270 の結果が得られた。

#### <蒸着による発光層を有する発光素子>

ITO 基板 (50×50 mm、三容真空工業 (株) 製) をアセトンで 10 分間かけて超音波洗浄した後に 2-プロパノールで 10 分間超音波洗浄し、窒素でブローして乾燥させた。その後に、フォト・サーフェス・プロセッサ (セン特殊光源 (株) 製、波長 254 nm) で 5 分間 UV を照射して ITO 基板の洗浄を行った。



洗浄されたITO基板を真空蒸着装置（大亜真空技研（株）、UDS-M2-46型）にセットし、 $4 \times 10^{-6}$  torr以下の減圧下に、TPD層45nm、前記式（18）で示されるナイルレッド赤色発光化合物をAlq3に2%ドーピングしてなる層40nmをこの順に積層してなる発光層、最後にアルミ合金製電極（Al:Li=99:1重量比、（株）高純度化学研究所製）を150nmの厚みに蒸着して、図1に示される積層構造の赤色発光素子を製造した。

この赤色発光素子につき、（株）トプコン製のBM-7 Fastで徐々に電圧を上げながら輝度及び色度を測定した。その結果、電圧16V及び電流33.81mAで輝度が84.38Cd/m<sup>2</sup>、色度Xが0.6717及び色度Yが0.3283の結果が得られた。

#### （実施例2）

##### <ナイルレッド系赤色発光化合物の合成>

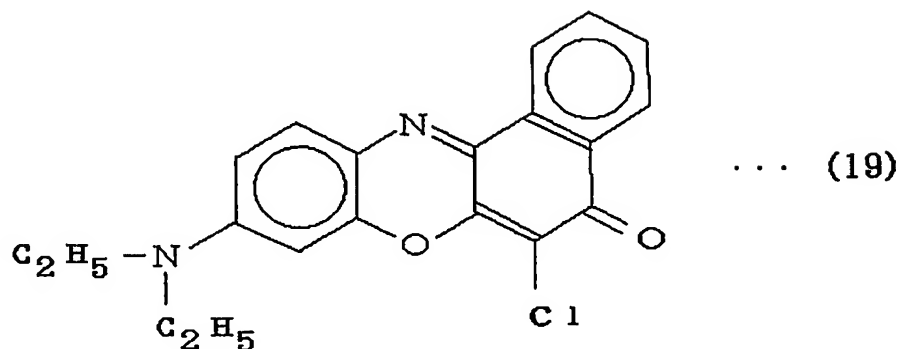
500mlのナスフラスコに、ナイルレッド1.27g（4.0mmol）、N-クロロコハク酸イミド0.53g（4.0mmol）及び四塩化炭素200mlを入れた。このナスフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで110℃に加熱し、2時間かけて反応させた。エバポレータを用いて四塩化炭素を溜去した。得られた固体をクロロホルム700mlに溶解し、得られたクロロホルム溶液をイオン交換水で2回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水した。この脱水溶液をエバポレータで濃縮し、得られた固体をシリカゲルを充填したカラムに装填し、ベンゼンを展開液として精製し、黒色固体830mgを得た。この黒色固体の融点は220～222℃であった。この黒色固体のIRチャートを図8に、NMRチャートを図9に示す。この濃緑固体の元素分析結果を以下に示す。

計算値 C:68.08 H:4.86 N:7.94 O:9.07 Cl:10.05

測定値 C:67.79 H:5.01 N:7.89 O:8.89 Cl:10.31

これらのデータから、この濃緑固体を以下の式（19）で示される構造を有する

ナイルレッド系赤色発光化合物と同定した。



ベンゼンに式(19)で示される前記濃緑固体を10mg/Lの濃度になるように溶解して試料液を調製した。この試料液を、前記実施例1におけるのと同様にして蛍光スペクトルを測定し、得られたスペクトルを図10に示した。

#### 測定条件

測定モード	波長スキャン
励起波長	365nm
蛍光開始波長	400nm
蛍光終了波長	800nm
スキャンスピード	1200nm/分
励起側スリット	5.0nm
蛍光側スリット	5.0nm
ホトマル電圧	700V

図10から判るように、この実施例で得られたナイルレッド系赤色発光化合物は、550～700nmに蛍光発光が見られる。

<スピンコートによる発光層塗膜を有する発光素子>

5 ml のメスフラスコに、ポリビニルカルバゾール 70 mg、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(BND) 30 mg、及び前記式(19)で示される濃緑固体 0.3 mg を秤量し、ジクロロエタンを加えて 5 ml になるように赤色発光化合物含有溶液を調製した。この赤色発光化合物含有溶液は、超音波洗浄器((株) エスエヌディ製、US-2)で超音波を 20 分間照射することにより、十分に均一なものにされた。ITO 基板(50×50 mm、ITO 透明電極の厚み 200 μm、三容真空工業(株)製)をアセトンで 10 分間超音波洗浄した後に 2-プロパノールで 10 分間超音波洗浄し、窒素でブローして乾燥させた。その後に、前記したフォト・フェイス・プロセッサ(波長 254 nm)で 5 分間 UV を照射して洗浄した。スピコート(ミカサ(株)製、1H-D7)を用いて洗浄乾燥の終了した ITO 基板に、調製しておいた前記赤色発光化合物含有溶液を滴下し、回転数 1,500 rpm、回転時間 3 秒にてスピコートして乾燥厚が 100 μm となるように製膜した。製膜した基板を、50℃の恒温槽中で 30 分乾燥させた後に、真空蒸着装置(大亜真空技研(株)製、VDS-M2-46 型)でアルミ合金(A1:Li=99:1 重量比、(株)高純度化学研究所製)電極を、 $4 \times 10^{-6}$  Torr で約 150 nm の厚みに蒸着し、図 1 に示される構造の赤色発光素子を製作した。

この赤色発光素子は、(株)トプコン製の BM-7 Fast で徐々に電圧を上げながら輝度及び色度を測定した。その結果、電圧 20 V 及び電流 10.06 mA で輝度が  $1215 \text{ Cd/m}^2$ 、色度 X が 0.6229 及び色度 Y が 0.3599 の結果が得られた。

#### <蒸着による発光層を有する発光素子>

ITO 基板(50×50 mm、三容真空工業(株)製)をアセトンで 10 分間かけて超音波洗浄した後に 2-プロパノールで 10 分間超音波洗浄し、窒素でブローして乾燥させた。その後に、フォト・サーフェス・プロセッサ(セン特殊光源(株)製、波長 254 nm)で 5 分間 UV を照射して ITO 基板の洗浄を行った。

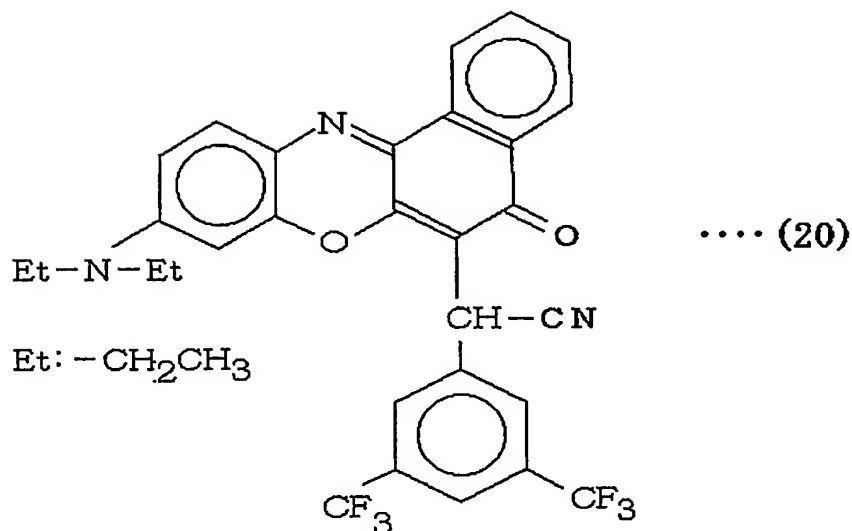
洗浄されたITO基板を真空蒸着装置（大亜真空技研（株）、UDS-M2-46型）にセットし、 $4 \times 10^{-6}$  torr以下の減圧下に、TPD層45nm、前記式（6）で示されるナイルレッド赤色発光化合物をAlq3に0.3%ドーピングしてなる層40nmをこの順に積層してなる発光層、最後にアルミ合金製電極（Al:Li=99:1重量比、（株）高純度化学研究所製）を150nmの厚みに蒸着して、図1に示される積層構造の赤色発光素子を製造した。

この赤色発光素子につき、（株）トプコン製のBM-7 Fastで徐々に電圧を上げながら輝度及び色度を測定した。その結果、電圧13V及び電流38.53mAで輝度が361Cd/m<sup>2</sup>、色度Xが0.6489及び色度Yが0.3511の結果が得られた。

### （実施例3）

#### ナイルレッド系赤色発光化合物Aの合成

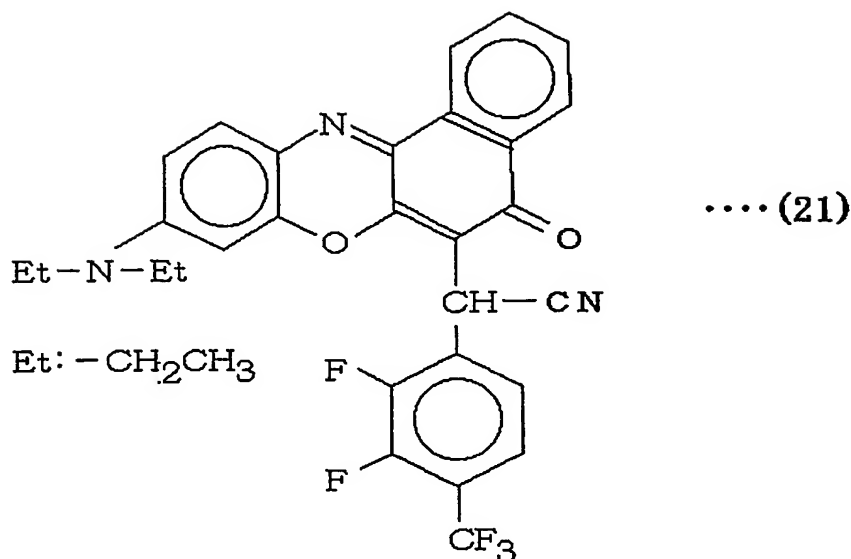
100mlのナスフラスコに、ナイルレッド0.50g（1.57mmol）、3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニルアセトニトリル0.40g（1.57mmol）、及び無水酢酸25mlを仕込んだ。ナスフラスコ内の溶液をシリコンオイルバスで135℃にまで加熱し、4時間反応させた。エバポレータを用いて無水酢酸を溜去し、クロロホルムに溶解させた。このクロロホルム溶液を5%水酸化ナトリウム水溶液及び水の順に洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて30分間静置し、脱水した。この溶液をエバポレータで濃縮し、得られた固体をシリカゲル、ベンゼンを用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、青紫色固体30mgを得た。合成された化合物の収率は12%であり、融点は257～260℃であった。この化合物の<sup>1</sup>H-NMR及びIRのスペクトルは図11及び図12に示された通りである。これらの結果から、得られた化合物は、式（20）で示される化合物であると同定された。



#### (実施例 4)

##### ナイルレッド系赤色発光化合物 B の合成

100 ml のナスフラスコに、ナイルレッド 0.50 g (1.57 mmol)、2,3-ジフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニルアセトニトリル 0.35 g (1.57 mmol)、及び無水酢酸 25 ml を仕込んだ。ナスフラスコ内の溶液をシリコンオイルバスで 135℃ にまで加熱し、3 時間反応させた。エバポレータを用いて無水酢酸を溜去し、クロロホルムに溶解させた。このクロロホルム溶液を 5% 水酸化ナトリウム水溶液及び水の順に洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて 30 分間静置し、脱水した。この溶液をエバポレータで濃縮し、得られた固体をシリカゲル、ベンゼンを用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、青紫色固体 10 mg を得た。合成された化合物の収率は 6.4% であり、融点は 172~174℃ であった。この化合物の IR のスペクトルは図 13 に示された通りである。これらの結果から、得られた化合物は、式 (21) で示される化合物であると同定された。



#### (実施例 5)

5 ml のメスフラスコに、ポリビニルカルバゾール（以下において PVK と称する。関東化学（株）製）70 mg、2,5-ビス（1-ナフチル）-1,3,4-オキサジアゾール（以下において BND と称する。合成品）29 mg、及びナイルレッド系赤色発光化合物 A 1 mg を秤量し、ジクロロエタンを加えて 5 ml になるようにナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液を調製した。このナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液は、超音波洗浄器（（株）エスエヌディ製、US-2）で超音波を 20 分間照射することにより、十分に均一なものにされた。ITO 基板（50 × 50 mm、三容真空工業（株）製）をアセトンで 10 分間超音波洗浄した後に 2-プロパノールで 10 分間超音波洗浄し、窒素でブローして乾燥させた。その後、UV 照射装置（（株）エム・ディ・エキシマ製、波長 172 nm）で 30 秒間 UV を照射して洗浄した。スピコート（ミカサ（株）製、1H-D7）を用いて洗浄乾燥の終了した ITO 基板に、調製しておいた前記ナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液を滴下し、回転数 1,500 rpm、回転時間 3 秒にてスピコートして製膜した。製膜した基板を、50℃の恒温槽中で 30 分乾燥させた後に、真空蒸着装置（大亜真空技研（株）製、VDS-M2-46 型）でアルミ合金（Al :

Li = 99 : 1 重量比、(株) 高純度化学研究所製) 電極を、 $4 \times 10^{-6}$  Torr で約 1, 500 Å の厚みに蒸着し、EL 素子を製作した。

この EL 素子は、(株) トプコン製の Fast BM-7 で徐々に電圧を上げながら輝度及び色度を測定した。結果を表 2 に示した。

#### (実施例 6)

5 ml のメスフラスコに、PVK 68 mg、2- (4-tert-ブチルフェニル-5- (4-ビフェニル) -1, 3, 4-オキサジアゾール (以下において PBD と称する。)) 31.2 mg、及びナイルレッド系赤色発光化合物 A 0.8 mg を秤量し、ジクロロエタンを加えて 5 ml になるようにナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液を調製した。このナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液につき前記実施例 5 と同様にして EL 素子を作成し、前記実施例 5 におけるのと同様にして輝度及び色度を測定した。結果を表 2 に示した。

#### (実施例 7)

5 ml のメスフラスコに、PVK 63.7 mg、2, 5-ビス (5'-Tert-ブチル-2'-ベンゾキサゾリル) チオフェン (以下において BBO T と称する。) 35.5 mg、及びナイルレッド系赤色発光化合物 A 0.8 mg を秤量し、ジクロロエタンを加えて 5 ml になるようにナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液を調製した。このナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液を用いて前記実施例 5 と同様にして EL 素子を作成し、前記実施例 5 におけるのと同様にして輝度及び色度を測定した。結果を表 2 に示した。

#### (実施例 8)

5 ml のメスフラスコに、PVK 64.0 mg、BBO T 35.6 mg、及びナイルレッド系赤色発光化合物 A 0.4 mg を秤量し、ジクロロエタンを加えて 5 ml になるようにナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液を調製した。このナイル

レッド系赤色発光化合物含有溶液につき前記実施例 5 と同様にして E L 素子を作成し、前記実施例 5 におけるのと同様にして輝度及び色度を測定した。結果を表 2 に示した。

(比較例 1)

5 m l のメスフラスコに、P V K 68. 2 m g、P B D 31. 3 m g、及びナイルレッド 0. 5 m g を秤量し、ジクロロエタンを加えて 5 m l になるようにナイルレッド含有溶液を調製した。このナイルレッド含有溶液につき前記実施例 5 と同様にして E L 素子を作成し、前記実施例 5 におけるのと同様にして輝度及び色度を測定した。結果を表 2 に示した。

【表 2】

配合量 m g		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1
P V K		70. 0	68. 0	63. 7	64. 0	68. 2
B N D		29. 0				
P B D			31. 2			31. 3
B B O T				35. 5	35. 6	
色素 A		1. 0	0. 8	0. 8	0. 4	
ナイルレッド						0. 5
最高輝度 $\text{cd}/\text{m}^2$		2454. 4	2215. 0	2629. 2	3475. 6	2137. 0
色度	X	0. 6417	0. 6307	0. 6330	0. 6278	0. 5402
	Y	0. 3477	0. 3535	0. 3610	0. 3648	0. 4324

(実施例 9)

5 m l のメスフラスコに、ポリビニルカルバゾール（以下において P V K と称する。関東化学（株）製）70. 1 m g、2, 5-ビス（1-ナフチル）-1, 3, 4-オキサジアゾール（以下において B N D と称する。合成品）29. 3 m g、及



ビニルレッド系赤色発光化合物A 0.61mgを秤量し、ジクロロエタンを加えて5mlになるようにニルレッド系赤色発光化合物含有溶液を調製した。このニルレッド系赤色発光化合物含有溶液は、超音波洗浄器（（株）エスエヌディ製、US-2）で超音波を20分間照射することにより、十分に均一なものにされた。ITO基板（50×50mm、三容真空工業（株）製）をアセトンで10分間かけて超音波洗浄した後に2-プロパノールで10分間超音波洗浄し、窒素でブローして乾燥させた。その後に、UV照射装置（（株）エム・ディ・エキシマ製、波長172nm）で30秒間UVを照射して洗浄した。スピコート（ミカサ（株）製、1H-D7）を用いて洗浄乾燥の終了したITO基板に、調製しておいた前記ニルレッド系赤色発光化合物含有溶液を滴下し、回転数1,500rpm、回転時間3秒にてスピコートして製膜した。製膜した基板を、50℃の恒温槽中で30分乾燥させた後に、真空蒸着装置（大亜真空技研（株）製、VDS-M2-46型）でアルミ合金（Al:Li=99:1重量比、（株）高純度化学研究所製）電極を、 $1 \times 10^{-6}$  Torrで約1,500Åの厚みに蒸着し、EL素子を製作した。

このEL素子につき、（株）トプコン製のFast BM-7で徐々に電圧を上げながら最高輝度及び色度を測定した。結果を表3に示した。

#### （実施例10）

5mlのメスフラスコに、PVK 70.1mg、BND 29.3mg、ニルレッド系赤色発光化合物A 0.61mgを入れ、更にジクロロエタンを加えて全量が5mlになるようにニルレッド系赤色発光化合物含有溶液を調製する代わりに、5mlのメスフラスコに、PVK 69.9mg、BND 29.1mg、ルブレ 0.4mg及びニルレッド系赤色発光化合物A 0.6mgを入れ、更にジクロロエタンを加えて全量が5mlになるようにニルレッド系赤色発光化合物含有溶液を調製したことの外は、前記実施例9と同様にしてEL素子を製作した。

前記実施例9と同様にして最高輝度及び色度を測定した。結果を表3に示した。

## (実施例 1 1)

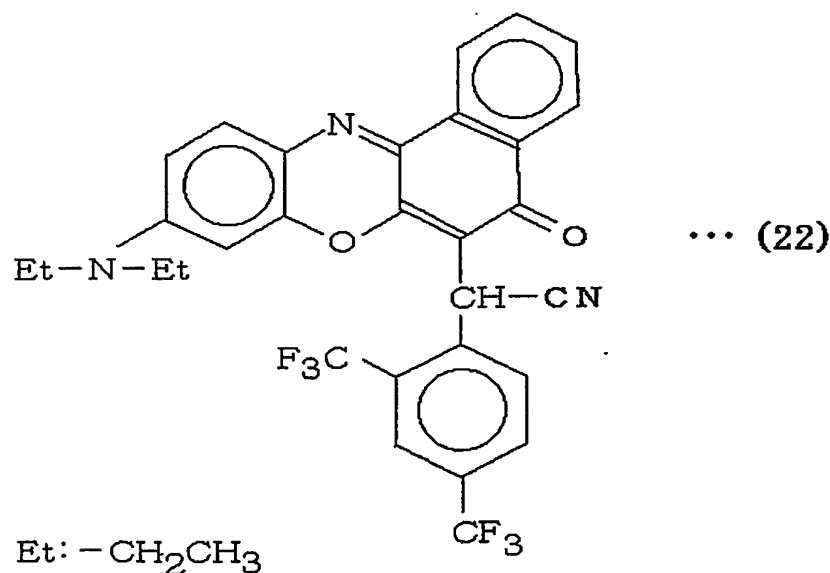
ナイルレッド系赤色発光化合物Aの代わりにナイルレッド系赤色発光化合物Bを使用した外は前記実施例9と同様にしてEL素子を製作した。このEL素子につき、前記実施例9と同様にして輝度及び色度を測定した。その結果を表3に示した。

## (実施例 1 2)

ナイルレッド系赤色発光化合物Cの合成

3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルアセトニトリル1.57mmo1の代わりに2, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェニルアセトニトリル1.57mmo1を使用することの外は前記実施例3と同様にして式(22)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物Cを合成した。

このナイルレッド系赤色発光化合物Cの<sup>1</sup>H-NMRを図16に示した。



ナイルレッド系赤色発光化合物Aの代わりにナイルレッド系赤色発光化合物Cを

使用した外は前記実施例 9 と同様にして E L 素子を製作した。この E L 素子につき、前記実施例 9 と同様にして輝度及び色度を測定した。その結果を表 3 に示した。

【表 3】

		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
重量 ／ mg	PVK	70.1	69.9	70.1	70.1
	BND	29.3	29.1	29.3	29.3
	ルブレン		0.4		
	ナイルレッド系赤色発光化合物 A	0.6	0.6		
	ナイルレッド系赤色発光化合物 B			0.6	
	ナイルレッド系赤色発光化合物 C				0.6
最高輝度 cd/m <sup>2</sup>		3006.0	2015.0	1349.0	2985.0
色 度	X	0.6248	0.6694	0.6294	0.6218
	Y	0.3453	0.3152	0.3458	0.3636

## (実施例 13)

前記実施例 9 と同様にして洗浄した I T O 基板を真空蒸着器にセットし、 $1 \times 10^{-6}$  torr 以下の減圧下に N、N'-ジフェニル-N,N'-ジ(m-トリル)-ベンジジン (TPD) を 60 nm の厚みに蒸着し、次いでトリス (8-キノリナート) アルミニウム (Alq3) と 1.7 重量% になるように秤量されたナイルレッド系赤色発光化合物 A とを混合した混合物を前記 TPD 蒸着膜の表面に厚み 31 nm になるように蒸着し、最後に、アルミ電極を 150 nm の厚みに成るように蒸着することにより、E L 素子を製作した。

この E L 素子につき、前記実施例 9 と同様にしてその最高輝度及び色度を測定した。結果を表 4 に示した。

## (実施例 14)

TPDの膜厚を60nmにし、Alq3にナイルレッド系赤色発光化合物Aを1.6重量%の割合に成るように混合して得られた混合物を40nmの厚みに成るよう蒸着した外は前記実施例13と同様に実施してEL素子を製作した。

結果を表4に示した。

【表4】

		実施例13	実施例14
膜厚 nm	TPD	60	60
	Alq3 + ナイルレッド系赤色発光化合物A	31	40
配合 比	Alq3	98.3	98.4
	ナイルレッド系赤色発光化合物A	1.7	1.6
最高輝度 $\text{cd/m}^2$		4623	11990
色度	X	0.6536	0.6497
	Y	0.3184	0.3276

(実施例15)

5mlのメスフラスコに、ポリ(N-ビニルカルbazol) (以下、PVKと称する。関東化学(株)製) 70.0mg、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール(以下、BNDと称する。ランカスター製) 14.85mg、ナイルレッド系赤色発光化合物A 0.05mg、前記式(17)で示される式を有する緑色発光色素(色素B) 0.10mg、前記式(16)で示される構造を有する青色発光色素(DPVBi) 15.0mgを量り取り、ジクロロエタンを加えて5mlになるように溶液を調製した。溶液は、超音波を(株)エスエヌディ製の超音波洗浄器US-2で20分間掛けて、十分に溶解した。

ITO基板を、アセトンで10分間超音波洗浄した後、IPAで10分間超音波

洗浄し、窒素でブローして乾燥させた。乾燥後に、5分間かけてセン特殊光源（株）製のフォト・サフェイス・プロセッサPL16-110でUV洗浄を行った。洗浄乾燥の終わったITO基板を、ミカサ（株）製のスピンコーター1H-D7にセットし、調製しておいた溶液を滴下して製膜した。製膜の終わった基板は、50℃の恒温層中で30分乾燥させた後、大亜真空技研（株）製の高真空蒸着装置VDS-M2-46型でアルミ電極（Al:Li=99:1wt%（株）高純度化学研究所製）を、 $10^{-6}$ Torr以下で約150nm蒸着し、EL素子を製作した。

製作したEL素子は、（株）トプコン製Fast BM-7で光学特性を測定した。結果を表5に示した。表5に示されるように、この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物と緑色発光色素と青色発光色素とを組み合わせると白色を発光させることのできるEL素子を完成することができた。

#### （実施例16）

5mlのメスフラスコに、PVK 70.1mg、BND 14.85mg、前記ナイルレッド系赤色発光化合物A 0.04mg、前記実施例15で使用されたのと同じ種類の緑色発光色素0.10mg、及び前記実施例15で使用されたのと同じ種類の青色発光色素15.0mgを量取り、ジクロロエタンを加えて5mlになるように溶液を調製した。以下実施例15と同様にしてEL素子を製作し、光学特性を測定した。結果を表5に示した。表5に示されるように、この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物と緑色発光色素と青色発光色素とを組み合わせると白色を発光させることのできるEL素子を完成することができた。

#### （実施例17）

5mlのメスフラスコに、PVK 70.0mg、BND 20.0mg、ナイルレッド系赤色発光化合物A 0.02mg、前記実施例15で使用されたのと同じ種類の緑色発光色素0.03mg、及び前記実施例15で使用されたのと同じ種類の

青色発光色素 9. 95 mg を量り取り、ジクロロエタンを加えて 5 ml になるように溶液を調製した。以下実施例 3 と同様にして素子を製作し、光学特性を測定した。結果を表 5 に示した。表 5 に示されるように、この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物と緑色発光色素と青色発光色素とを組み合わせると白色を発光させることのできる EL 素子を完成することができた。なお、表 5 註、「色素 A」はナイルレッド系赤色発光化合物 A を、「色素 B」はナイルレッド系赤色発光化合物 B を示す。

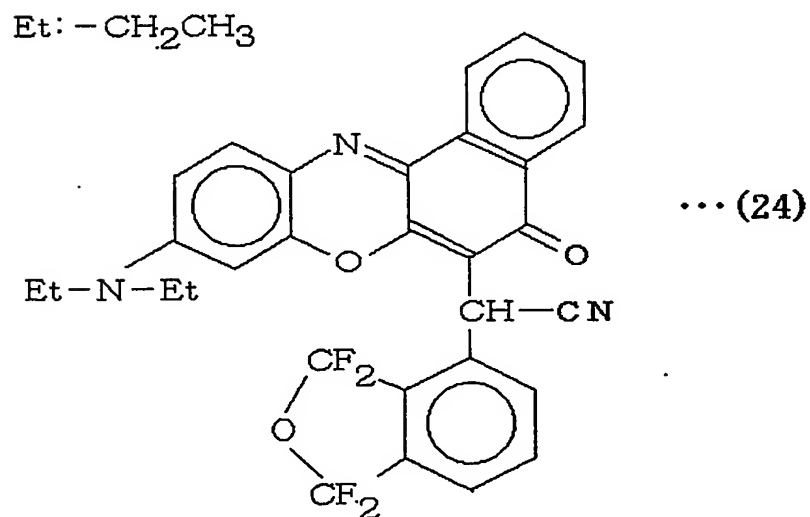
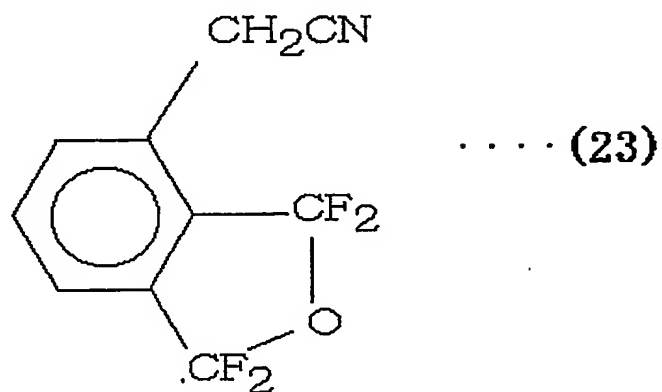
【表 5】

	実施例 15	実施例 16	実施例 17
PVK	70.0	70.1	70.0
BND	14.85	14.85	20.0
色素 A	0.05	0.04	0.02
色素 B	0.10	0.10	0.03
DPVB i	15.0	15.0	9.95
最高輝度 cd/m <sup>2</sup>	4867.0	3631.0	2819.0
色度 X	0.3788	0.3616	0.3101
Y	0.3547	0.3399	0.3035

## (実施例 18)

100 ml のナスフラスコに、ナイルレッド 0.92 g (2.89 mmol)、式 (23) で示されるフッ素系フェニルアセトニトリル (1) 1.0 g (4.33 mmol)、及び無水酢酸 50 ml を入れた。この溶液をシリコンオイルバスで 135℃まで加熱し、1時間反応させた。エバポレーターを用いて無水酢酸を留去し、残渣をクロロホルムに溶解した。このクロロホルム溶液を 5%水酸化ナトリウム水溶液、及び水の順で洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて 30 分間静置し、脱水した。この溶液をエバポレーターで濃縮し、得られた固体をシリカゲル、ベンゼンを用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、青紫色固体 40 mg を得た。この青紫色固

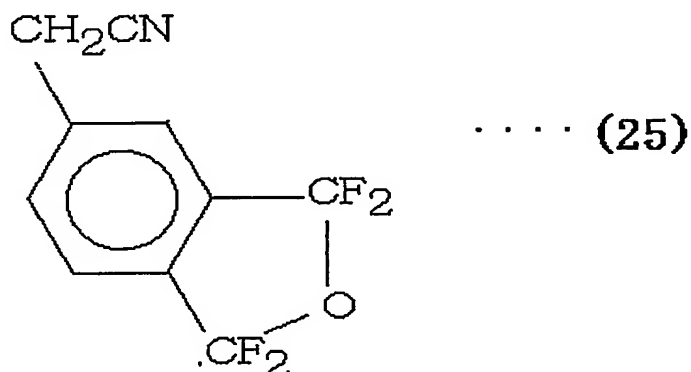
体の融点は235～240℃であった。この青紫色固体のNMRは図14に示した。これらの結果から、この青紫色固体を式(24)で示される構造を有するナイルレッド系赤色発光化合物Dであると同定した。



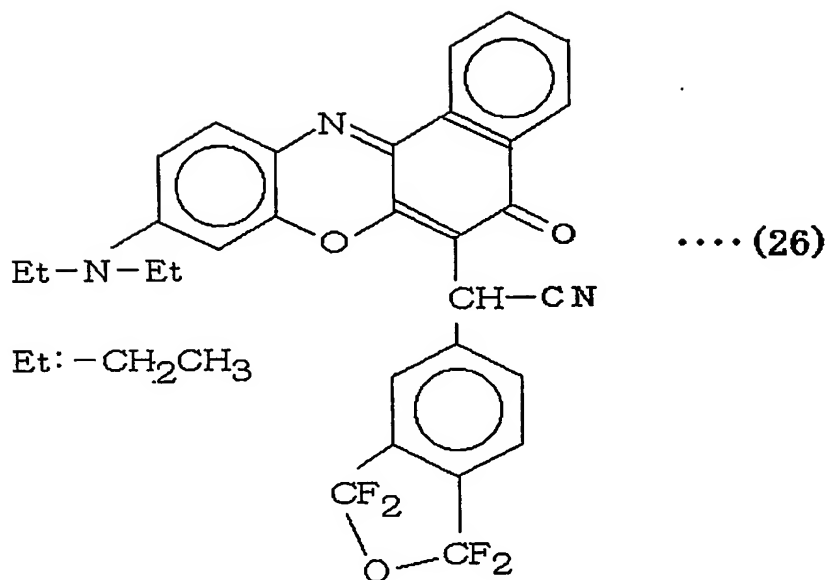
(実施例19)

100mlのナスフラスコに、ナイルレッド 0.92g (2.89mmol)、

式(25)で示されるフッ素系フェニルアセトニトリル(2) 1.0 g (4.33 mmol)、及び無水酢酸 50 mlを入れた。この溶液をシリコンオイルバスで135℃まで加熱し、1.5時間反応させた。エバポレーターを用いて無水酢酸を留去し、残渣をクロロホルムに溶解した。この溶液を5%水酸化ナトリウム水溶液、及び水の順で洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて30分間静置し、脱水した。この溶液をエバポレーターで濃縮し、得られた固体をシリカゲル、ベンゼンを用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、青紫色固体50 mgを得た。この青紫色固体の融点は、250～252℃であった。この青紫色固体のNMRを図15に示した。これらの結果からこの青紫色固体は式(26)で示される構造を有するナイルレッド系赤色発光化合物Eであると同定した。







<ナイルレッド系赤色発光化合物Dを利用した有機EL素子>

5 ml のメスフラスコに、ポリビニルカルバゾール（以下においてPVKと称する。関東化学（株）製）70.0 mg、BND 29.7 mg、及び前記式（24）で示されるナイルレッド系赤色発光化合物D 0.3 mg を秤量し、ジクロロエタンを加えて5 ml になるようにナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液を調製した。このナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液を用いて、前記実施例9におけるのと同様にして、EL素子を製作した。

このEL素子につき、（株）トプコン製のFast BM-7で徐々に電圧を上げながら最高輝度及び色度を測定した。電圧17 V及び電流9.07 mAで輝度が1575 Cd/m<sup>2</sup> 及びCIE色度でX座標が0.6552、電圧18 V及び電流11.84 mAで輝度が1815 Cd/m<sup>2</sup> 及びCIE色度でX座標が0.6563、電圧19 V及び電流13.98 mAで輝度が1702 Cd/m<sup>2</sup> 及びCIE色度でX座標が0.6559、電圧20 V及び電流16.84 mAで輝度が1505 Cd/m<sup>2</sup> 及びCIE色度でX座標が0.6517であった。

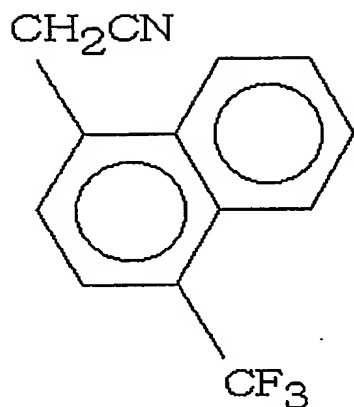
＜ナイルレッド系赤色発光化合物Eを利用した有機EL素子＞

前記実施例9と同様にして洗浄したITO基板を真空蒸着器にセットし、 $1 \times 10^{-6}$  torr以下の減圧下にN、N'-ジフェニル-N,N'-ジ(m-トリル)-ベンジジン(TPD)を60nmの厚みに蒸着し、次いでトリス(8-キノリナー)アルミニウム(Alq3)と2重量%になるように秤量されたところの、式(18)で示される構造を有するナイルレッド系赤色発光化合物Eとを混合した混合物を前記TPD蒸着膜の表面に厚み31nmになるように蒸着し、最後に、アルミ電極を150nmの厚みに成るように蒸着することにより、EL素子を製作した。

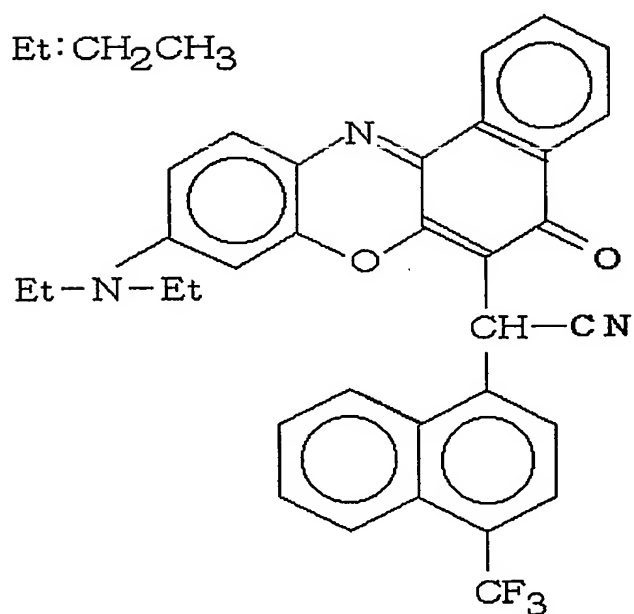
このEL素子につき、前記実施例9と同様にしてその輝度及び色度を測定した。電圧27V及び電流15.37mAで輝度が $3660 \text{ Cd/m}^2$ 及びCIE色度でX座標が0.6266であった。

(実施例20)

100mlのナスフラスコに、ナイルレッド 0.92g (2.89mmol)、式(27)で示されるフッ素系フェニルアセトニトリル(3) 1.0g (4.33mmol)及び無水酢酸 60mlを入れた。この溶液をシリコンオイルバスで135℃まで加熱し、3.5時間反応させた。エバポレーターを用いて無水酢酸を留去し、残渣をクロロホルムに溶解した。この溶液を5%水酸化ナトリウム水溶液及び水の順で洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて30分間静置し、脱水した。この溶液をエバポレーターを用いて濃縮し、得られた固体をシリカゲル、ベンゼンを用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、青紫色固体10mgを得た。この青紫色固体のNMRを図17に示した。これらの結果から、この青紫色固体を式(28)で示される構造を有するナイルレッド系赤色発光化合物Fであると同定した。



..... (27)

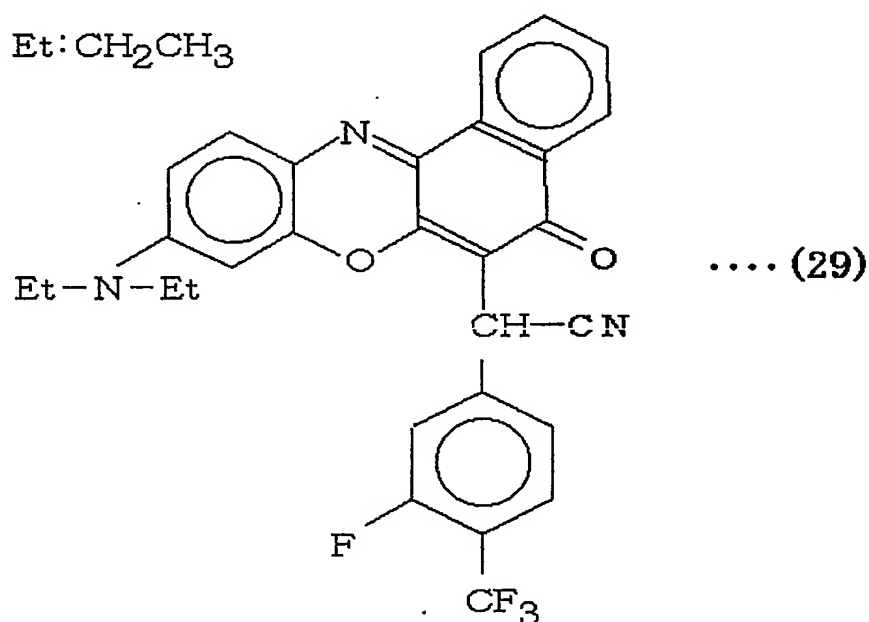


..... (28)

## (実施例 21)

100ml のナスフラスコに、ナイルレッド 1.04g (3.28mmol)、  
 3-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニルアセトニトリル 1.0g (4.92mmol) 及び無水酢酸 50ml を入れた。この溶液をシリコンオイルバス  
 で135℃まで加熱し、2.5時間反応させた。エバポレーターで無水酢酸を留去

し、残渣をクロロホルムに溶解した。この溶液を5%水酸化ナトリウム水溶液及び水の順で洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて30分間静置し、脱水した。この溶液をエバポレーターで濃縮し、得られた固体をシリカゲル、ベンゼンを用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、青紫色固体40mgを得た。青紫色固体の融点は215~220℃であった。青紫色固体のNMRを図18に示した。これらの結果から、この青紫色固体は、式(29)で示される構造を有するナイルレッド系赤色発光化合物Gであると同定された。



5mlのメスフラスコに、ポリビニルカルバゾール（以下においてPVKと称する。関東化学（株）製）70.0mg、BND 29.8mg、及び前記式(29)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物G 0.2mgを秤量し、ジクロロエタンを加えて5mlになるようにナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液を調製した。このナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液を用いて、前記実施例9におけるのと同様にして、EL素子を製作した。

このEL素子につき、（株）トプコン製のFast BM-7で徐々に電圧を上げなが

ら最高輝度及び色度を測定した。電圧16V及び電流6.16mAで輝度が1087Cd/m<sup>2</sup>及びCIE色度でX座標が0.6776、電圧17V及び電流9.32mAで輝度が1444Cd/m<sup>2</sup>及びCIE色度でX座標が0.6780、電圧18V及び電流12.71mAで輝度が1622Cd/m<sup>2</sup>及びCIE色度でX座標が0.6787、電圧19V及び電流15.73mAで輝度が1455Cd/m<sup>2</sup>及びCIE色度でX座標が0.6790、電圧20V及び電流18.28mAで輝度が1120Cd/m<sup>2</sup>及びCIE色度でX座標が0.6710であった。

前記実施例9と同様にして洗浄したITO基板を真空蒸着器にセットし、1×10<sup>-6</sup>torr以下の減圧下にN、N'-ジフェニル-N,N'-ジ(m-トリル)-ベンジジン(TPD)を60nmの厚みに蒸着し、次いでトリス(8-キノリナート)アルミニウム(Alq3)と1.7重量%になるように秤量されたところの、式(29)で示される構造を有するナイルレッド系赤色発光化合物Gとを混合した混合物を前記TPD蒸着膜の表面に厚み31nmになるように蒸着し、最後に、アルミ電極を150nmの厚みに成るように蒸着することにより、EL素子を製作した。

このEL素子につき、前記実施例9と同様にしてその輝度及び色度を測定した。電圧27V及び電流18.53mAで輝度が6043Cd/m<sup>2</sup>及びCIE色度でX座標が0.6326であった。

#### (実施例22)

##### <6-アミノ-3-(ジイソプロピルアミノ)フェノールの合成>

500mlの3つ口フラスコに、塩化スズ二水和物 26g (115mmol) 及び濃塩酸 28mlを入れ、加熱して沸騰させた。ここに5-(ジイソプロピルアミノ)-2-ニトロフェノール 5.5g (23.1mmol)の酢酸溶液60mlを滴下し、滴下終了後に、還流温度で1時間反応させた。室温まで冷却し、水及び酢酸を完全に留去した。残渣を水200mlに溶解し、5%水酸化ナトリウム水溶液で

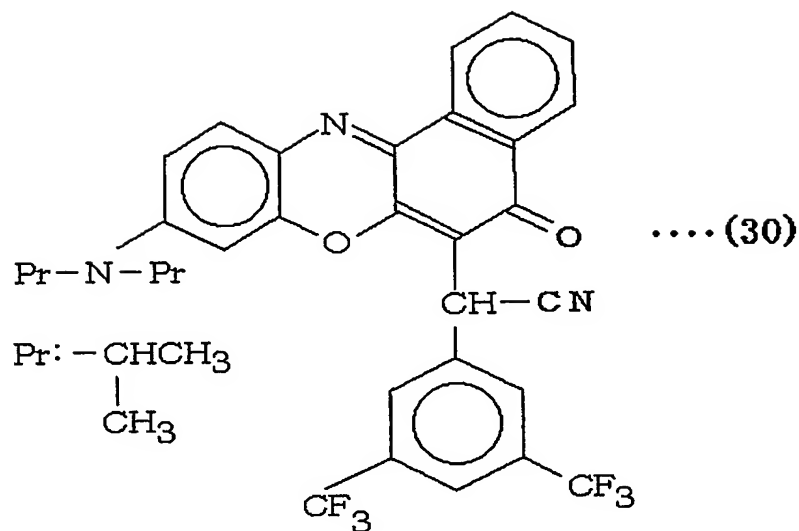
pH 3～4にし、析出した固体を濾別した。濾液を濃縮して析出した固体をエーテル洗浄、真空乾燥して肌色固体 16.9 g (塩を含有している)を得た。この肌色固体のNMRチャートを図19に示した。この肌色固体を、6-アミノ-3-(ジイソプロピルアミノ)フェノールと同定した。

#### <ナイルレッド誘導体の合成>

500 ml のナスフラスコに前記6-アミノ-3-(ジイソプロピルアミノ)フェノール 16.9 g、2-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノン 4.0 g (23.1 mmol)、エタノール 150 ml、及び沸騰石を入れて、還流下で21時間反応させた。反応液をエバポレーターで濃縮し、10%水酸化ナトリウム水溶液 200 ml でアルカリ性にし、クロロホルムで抽出し、水洗した。無水硫酸ナトリウムで脱水後、クロロホルムを留去し、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、目的のナイルレッド誘導体 0.50 g を得た。このナイルレッド誘導体のNMRチャートを図20に示した。

#### <ナイルレッド系赤色化合物の合成>

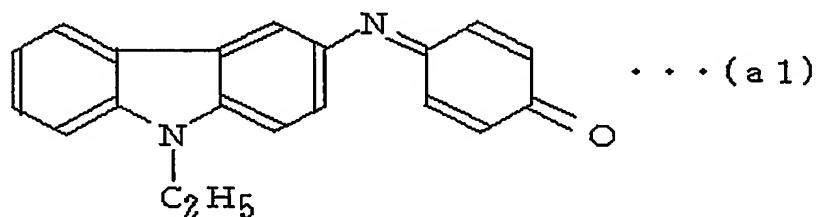
100 ml ナスフラスコに、前記ナイルレッド誘導体 0.46 g (1.33 mmol)、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルアセトニトリル 0.50 g (1.99 mmol)、及び無水酢酸 50 ml を入れ、この溶液をシリコンオイルバスで135℃まで加熱し、2時間反応させた。エバポレーターを用いて無水酢酸を留去し、残渣をクロロホルムに溶解した。この溶液を5%水酸化ナトリウム水溶液及び水の順で洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて30分間静置し、脱水した。この溶液をエバポレーターで濃縮し、得られた固体をシリカゲル、ベンゼンを用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、青紫色固体 14 mg を得た。この青紫色固体の融点は183～185℃であった。この青紫色固体のNMRを図21に示した。これらの結果から、この青紫色固体は式(30)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物であると、同定された。



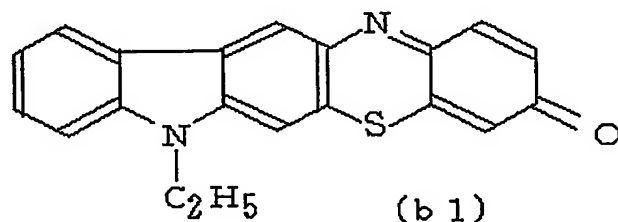
### (実施例 2 3)

#### <エチルカルバゾールインドフェノールの合成>

1000 mL三つ口フラスコに、硫酸600 gを入れて、反応系を $-50 \sim -60$  °Cに冷却した。そこにエチルカルバゾール17.5 g (89.7 mmol)と4-ニトロソフェノール(40%含水)25 g (122 mmol)との混合物をゆっくりと加えた。その後 $-30 \sim -40$  °Cに保ったまま6時間攪拌した。反応終了後、三つ口フラスコの内容物を氷水中に加えた。冷時にヌッチェでろ過し、ペースト状の残さを5%炭酸ナトリウム水溶液に加えて中和した。そのまま一晩冷蔵庫で保存し、ヌッチェでろ過した。残さの固体を水洗し、硫酸デシケーターで乾燥させ、黒い固体36 gを得た。この化合物のNMRチャートを図22に示した。このNMRチャート及び元素分析値等から、この黒い固体は以下の式(a1)で示される。

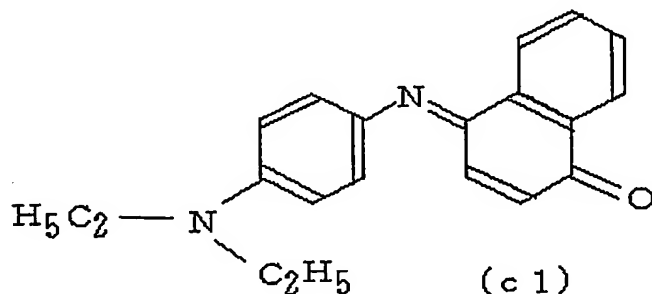


200 mLの3つ口フラスコに、前記化合物 (a 1) 10 g (33.3 mmol)、硫黄粉2.13 g (66.6 mmol)、ヨウ素0.4 g、及びo-ジクロロベンゼン50 mLを入れ、オイルバスを用いて190℃まで加熱し、2時間反応させた。反応後、室温まで冷却し、o-ジクロロベンゼンを留去した。残さをクロロホルムを用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、黒色固体1.3 g得た。この化合物のNMRチャートを図23に示した。このNMRチャートより、この化合物は以下の式 (b 1) で示される。



#### (実施例 2 4)

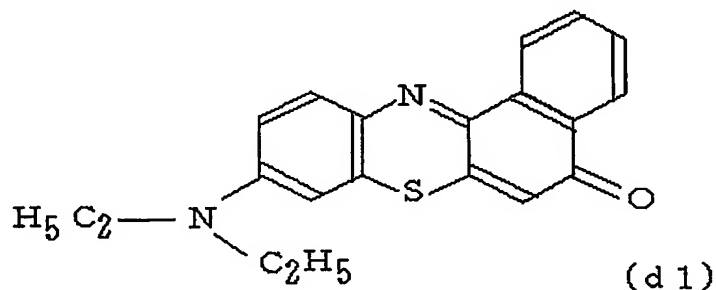
2000 mLの3つ口フラスコに、水酸化ナトリウム8.0 g (200 mmol)、水300 gを入れ、0℃まで冷却し、その温度下で、1-ナフトール14.0 g (97.1 mmol)とN,N-ジエチル-4-ニトロソアニリン16.6 g (93.4 mmol)のエタノール溶液(600 mL)を徐々に滴下した。この温度を保ったまま、30分攪拌し、室温まで上げて、4時間反応させた。反応後、溶液を約半分になるまで濃縮し、水1500 mLで希釈し、生成した沈殿物を水洗、乾燥し、赤紫色固体8.0 gを得た。この化合物のNMRチャートを図24に示した。このNMRチャートから、この化合物は以下の式 (c 1) で示される。



300 mLナスフラスコに、前記化合物 (c 1) 8.0 g (26.3 mmol)

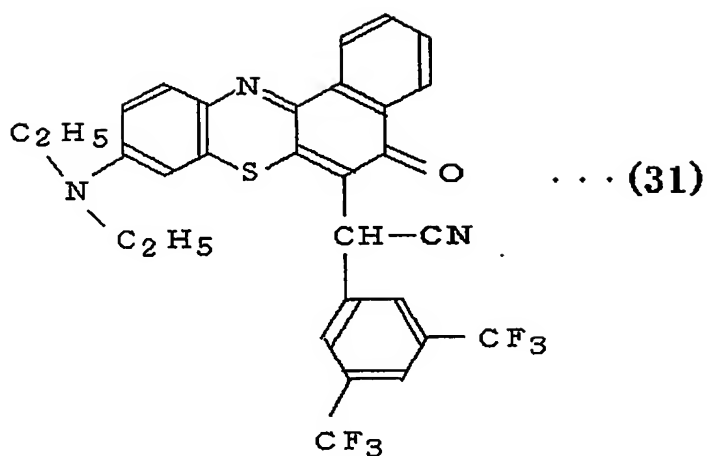


、硫黄粉 1.69 g (52.6 mmol)、ヨウ素 0.3 g、及び *o*-ジクロロベンゼン 50 ml を入れ、オイルバスを用いて 185℃まで加熱し、2.5 時間反応させた。反応後、室温まで冷却し、*o*-ジクロロベンゼンを留去した。残さをクロロホルムを用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、黒色固体 1.0 g 得た。この化合物の NMR チャートを図 25 に示した。この NMR チャートから、この化合物は以下の式 (d1) で示される。



#### (実施例 25)

100 ml のナスフラスコに、前記実施例 24 で得られたナイルレッド系赤色発光化合物 0.50 g (1.57 mmol)、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルアセトニトリル 0.40 g (1.57 mmol)、及び無水酢酸 25 ml を仕込んだ。ナスフラスコ内の溶液をシリコンオイルバスで 135℃にまで加熱し、4 時間反応させた。エバポレータを用いて無水酢酸を溜去し、クロロホルムに溶解させた。このクロロホルム溶液を 5% 水酸化ナトリウム水溶液及び水の順に洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて 30 分間静置し、脱水した。この溶液をエバポレータで濃縮し、得られた固体をシリカゲル、ベンゼンを用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、青紫色固体 30 mg を得た。合成された化合物の収率は 12% であり、この化合物の  $^1\text{H}$ -NMR 及び IR のスペクトルは図 26 及び図 27 に示された通りである。これらの結果から、得られた化合物は、式 (31) で示される化合物であると同定された。



混合キシレンに式（３１）で示されるナイルレッド系赤色発光化合物を１０ｍｇ／Ｌの濃度になるように溶解して試料液を調製した。この試料液を、島津製作所製のＦ－４５００型分光蛍光光度計に装填して、以下の条件にて蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光スペクトルを図２８に示した。

#### 測定条件

測定モード	波長スキャン
励起波長	３６５ｎｍ
蛍光開始波長	４００ｎｍ
蛍光終了波長	８００ｎｍ
スキャンスピード	１２００ｎｍ／分
励起側スリット	５．０ｎｍ
蛍光側スリット	５．０ｎｍ
ホトマル電圧	７００Ｖ

図２８から判るように、この実施例で得られたナイルレッド系赤色発光化合物は、赤色の蛍光を発することが確かめられた。

#### （実施例２６）

##### <ナイルレッド系赤色発光化合物の合成>

2000mlのナスフラスコに、ナイルレッド10.0g (31.4mmol)、N-ブロモコハク酸イミド6.20g (34.8mmol)、AIBN 0.20g及び四塩化炭素780mlを入れた。このナスフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで100℃に加熱し、2.0時間かけて反応させた。エバポレータを用いて四塩化炭素を溜去した。得られた固体を、クロロホルムを用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、その後トルエンで再結晶を行い、濃緑固体5.1gを得た。この濃緑固体の融点は204～205℃であった。この濃緑固体のIRチャートを図29に、NMRチャートを図30に示す。

これらのデータから、この濃緑固体を式(18)で示される構造を有するナイルレッド系赤色発光化合物と同定した。

このナイルレッド系赤色発光化合物の蛍光スペクトルを図31に示した。

#### 産業上の利用可能性

この発明によると、従来得ることのできなかつた、より深紅に近いピーク波長を有する赤色の発光が高輝度で可能な、新規物質であるところの、熱及び光に安定なナイルレッド系赤色発光化合物を提供することができる。

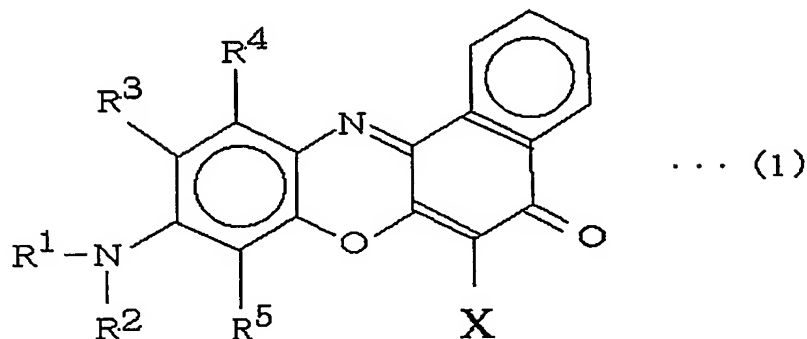
この発明によると、白色に発光可能な素子を製造することのできる新規なナイルレッド系赤色発光化合物を提供することができる。

この発明によると前記新規なナイルレッド系赤色発光化合物を製造する工業的な製造方法を提供することができる。

この発明によると、前記新規なナイルレッド系赤色発光化合物を含有する発光層を有することにより、深紅に発光する発光素子、また前記新規なナイルレッド系赤色発光化合物と緑色発光化合物と青色発光化合物とを含有する発光層を有することにより、白色に発光する発光素子を提供することができる。

## 請求の範囲

1. 下記式（1）で示される構造を有することを特徴とするナイルレッド系赤色発光化合物。



[但し、式中、 $R^1$ は、水素原子またはアルキル基を示し、また、 $R^1$ は $R^3$ と共同して $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CR}^6\text{R}^7-$ （ただし、 $-\text{CR}^6\text{R}^7-$ における炭素はベンゼン環に結合し、 $R^6$ 及び $R^7$ は水素原子又はアルキル基を示し、 $R^5$ および $R^6$ は、同一であっても相違していても良い。）を形成する。

$R^2$ は、水素原子またはアルキル基を示し、また、 $R^2$ は $R^5$ と共同して $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CR}^8\text{R}^9-$ （ただし、 $-\text{CR}^8\text{R}^9-$ における炭素はベンゼン環に結合し、 $R^8$ 及び $R^9$ は水素原子又はアルキル基を示し、 $R^8$ および $R^9$ は、同一であっても相違していても良い。）を形成する。

$R^3$ は、水素原子、 $R^1$ と共同して形成される前記結合、又は、 $R^4$ と共同して隣接するベンゼン環を含んで形成されてなるナフタレン環を示す。

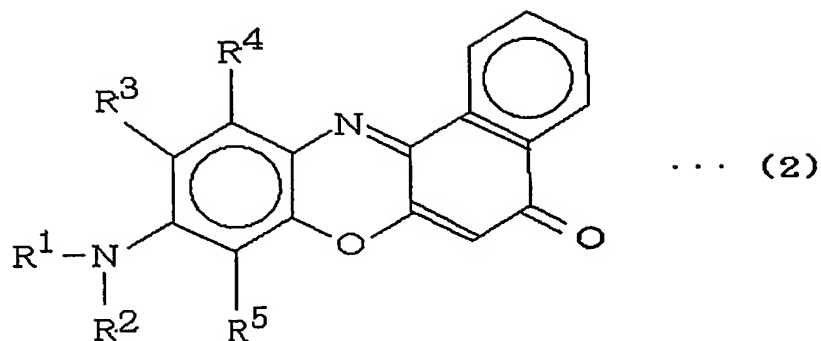
$R^4$ は、水素原子、又は $R^3$ と共同して隣接するベンゼン環を含んで形成されてなるナフタレン環を示す。

$R^5$ は、水素原子、又は前記 $R^2$ と共同して形成される前記結合を示す。

Xはハロゲン原子を示す。]

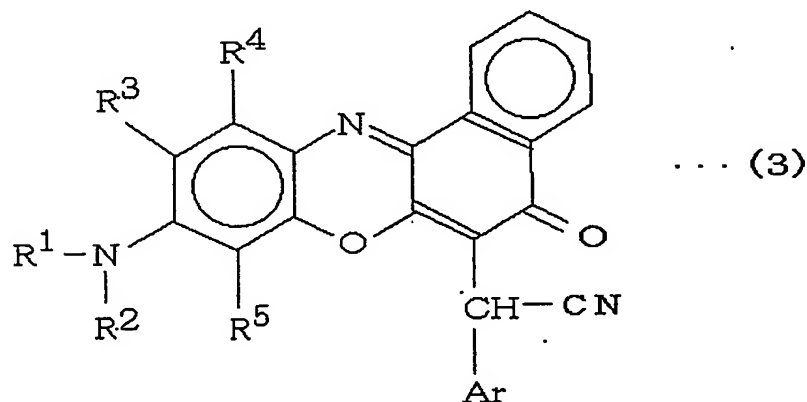
2. 式（2）で示されるナイルレッド系色素化合物とハロゲン化剤とを反応させることを特徴とする前記式（1）で示されるナイルレッド系赤色発光化合物の製造

方法。

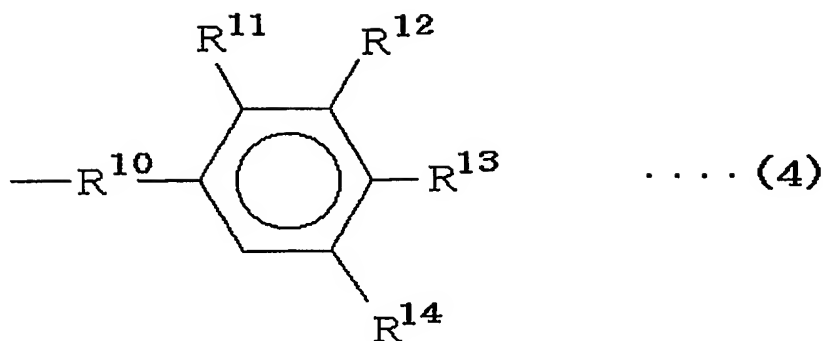


(但し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  は、前記請求項 1 におけるのと同様の意味を示す。)

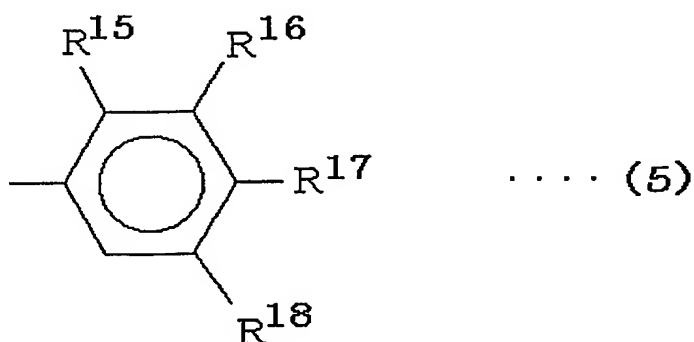
3. 下記式 (3) で示される構造を有することを特徴とするナイルレッド系赤色発光化合物。



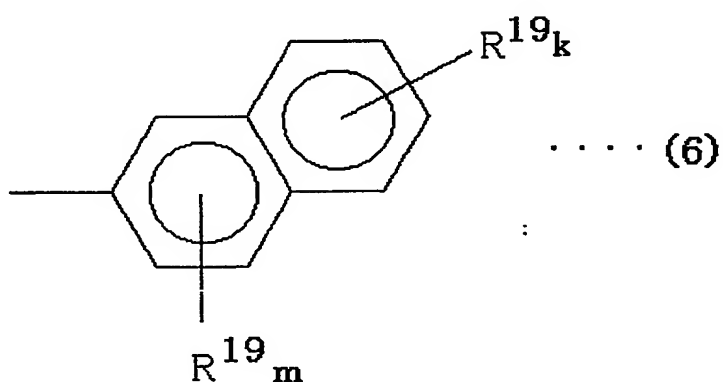
(但し、式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  は、前記請求項 1 におけるのと同様の意味を示す。 $Ar$  は、式 (4)、(5) 及び (6) のいずれかを示す。)



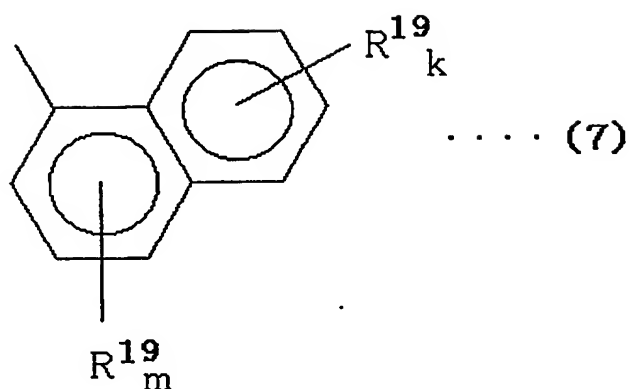
(但し、 $R^{10}$  は、単結合又はメチレン基を示す。 $R^{11}$  は、水素原子、又は $R^{12}$  と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。 $R^{12}$  は、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 $R^{11}$  と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ 、又は $R^{13}$  と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。 $R^{13}$  は、水素原子、シアノ基、フッ素原子、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 $R^{12}$  と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ 、又は式(5)で示される基を示す。 $R^{14}$  は、 $R^{13}$  が水素原子であるときには水素原子又は炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基を示し、 $R^{13}$  が水素原子以外の基であるときには水素原子を示す。)



(但し、 $R^{15}$  は、水素原子、又は  $R^{16}$  と共同して形成される  $-CF_2-O-CF_2-$  を示す。 $R^{16}$  は、フッ素原子、シアノ基、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基、前記  $R^{15}$  と共同して形成される  $-CF_2-O-CF_2-$ 、又は  $R^{17}$  と共同して形成される  $-CF_2-O-CF_2-$  を示す。 $R^{17}$  は、水素原子、シアノ基、フッ素原子、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基、前記  $R^{16}$  と共同して形成される  $-CF_2-O-CF_2-$  を示す。 $R^{18}$  は、 $R^{17}$  が水素原子であるときには水素原子又は炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基を示し、 $R^{17}$  が水素原子以外の基であるときには水素原子を示す。)

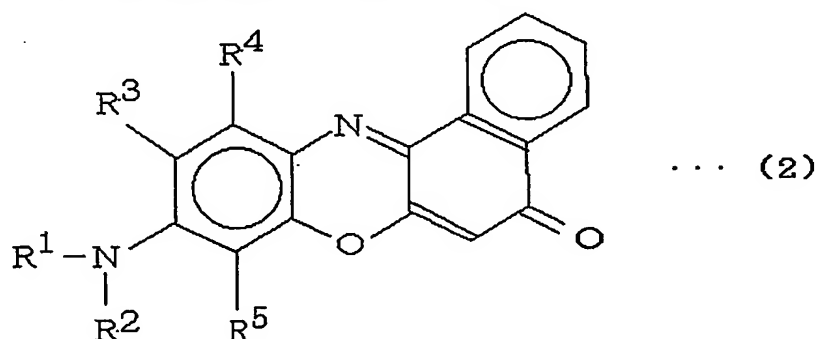


(但し、 $R^{19}$  はフッ素原子、シアノ基、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基を示す。 $k$  は 1～4 の整数を示し、 $m$  は 1～3 の整数を示す。 $m$  と  $k$  との合計個数の  $R^{19}$  は同一であっても相違していても良い。)



(但し、 $R^{19}$  はフッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基を示す。 $k$ は1～4の整数を示し、 $m$ は1～3の整数を示す。 $m$ と $k$ との合計個数の $R^{19}$ は同一であっても相違していても良い。)

4. 式(2)で示されるナイルレッド系色素化合物と式(8)で示される電子吸引性芳香族系アセトニトリルとを反応させることを特徴とする前記式(3)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物の製造方法。



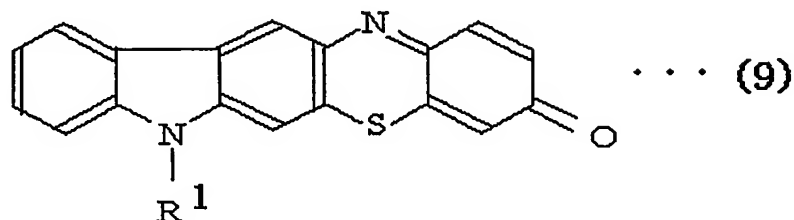
(但し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  は、前記請求項1におけるのと同様の意味を示す。)



(但し、 $Ar$  は、前記請求項1におけるのと同様の意味を示す。)

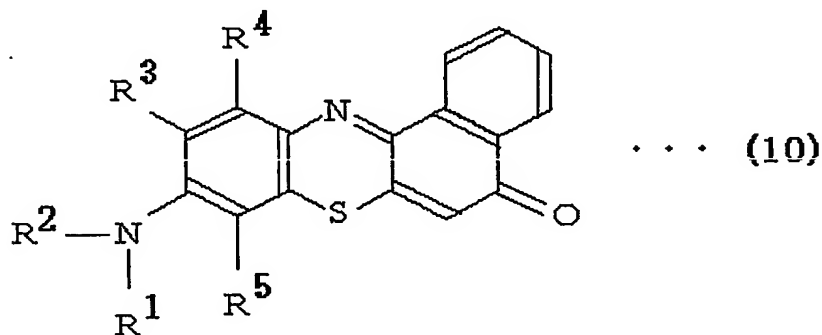


5. 下記式(9)で示される構造を有することを特徴とするナイルレッド系赤色発光化合物。



(但し、式中、 $R^1$  は、水素原子又はアルキル基を示す。)

6. 下記式(10)で示される構造を有することを特徴とするナイルレッド系赤色発光化合物。



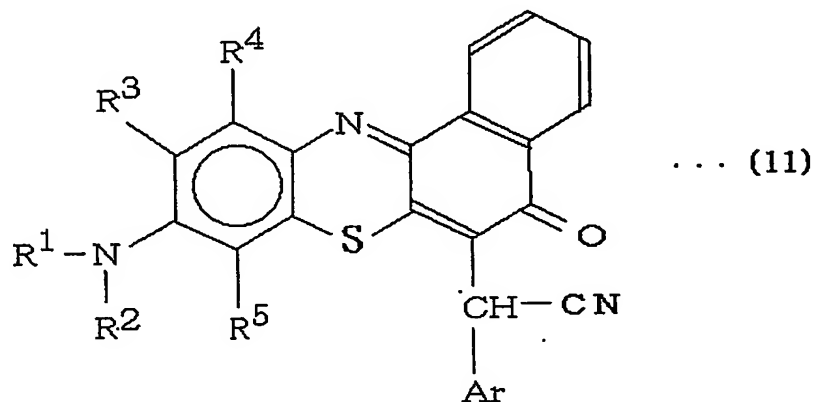
(但し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  は、前記請求項1におけるのと同様の意味を示す。)

7. 4-ニトロソフェノールと分子内の窒素原子に置換基 $R^1$  (但し、 $R^1$  は水素原子又はアルキル基を示す。)が結合したカルバゾール類とを反応させ、得られる生成物と硫黄とを反応させることを特徴とする前記請求項5に記載のナイルレッド系赤色発光化合物の製造方法。

8. 分子内の窒素原子に置換基 $R^1$  及び  $R^2$  (但し、 $R^1$  及び  $R^2$  は水素原子又はアルキル基を示し、互いに同一であっても相違していても良い。)が結合し

た 4-ニトロソアニリン類と 1-ナフトールとを反応させ、得られる生成物と硫黄とを反応させることを特徴とする前記請求項 6 に記載のナイルレッド系赤色発光化合物の製造方法。

9. 下記式 (11) で示される構造を有することを特徴とするナイルレッド系赤色発光化合物。



(但し、式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  は、前記請求項 1 におけるのと同様の意味を示す。 $Ar$  は、前記請求項 2 におけるのと同様の意味を示す。)

10. 前記式 (10) で示されるナイルレッド系赤色発光化合物と  $NC-CH_2-Ar$  (但し、 $Ar$  は前記請求項 2 におけるのと同様の意味を示す) で示される電子吸引性芳香族系アセトニトリルとを反応させることを特徴とする前記式 (11) で示されるナイルレッド系赤色発光化合物の製造方法。

11. 一对の電極間に、前記請求項 1、3、5、6 及び 9 に記載の少なくとも一種のナイルレッド系赤色発光化合物を含有する発光層を設けてなることを特徴とする発光素子。

12. 一对の電極における陽極と前記発光層との間にホール輸送層が介装されて

成る前記請求項 1 1 に記載の発光素子。

1 3. 前記発光層が前記請求項 1、3、5、6 及び 9 に記載の少なくとも一種のナイルレッド系赤色発光化合物とホスト色素とを含有して成る前記請求項 1 2 に記載の発光素子。

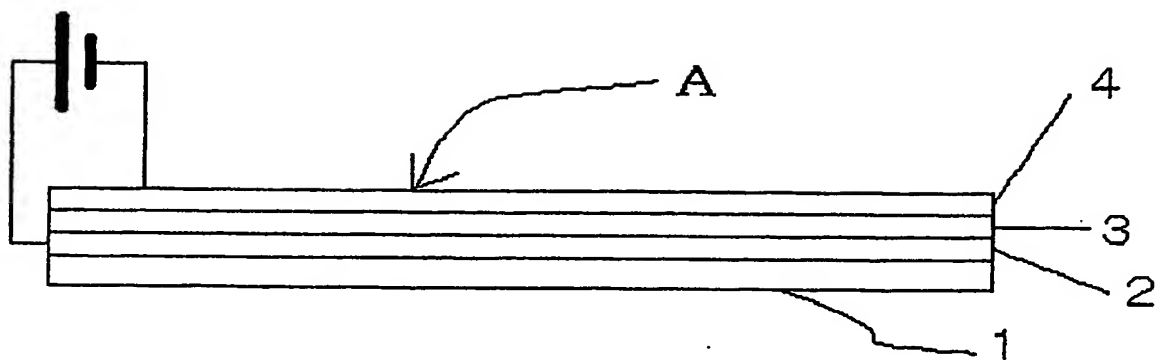
1 4. 前記発光層及びホール輸送層が蒸着法により形成されて成る前記請求項 1 2 又は 1 3 に記載の発光素子。

1 5. 前記発光層が前記請求項 1、3、5、6 及び 9 に記載の少なくとも一種のナイルレッド系赤色発光化合物と電子輸送性物質とホール輸送性高分子とを含有して成る前記請求項 1 1 に記載の発光素子。

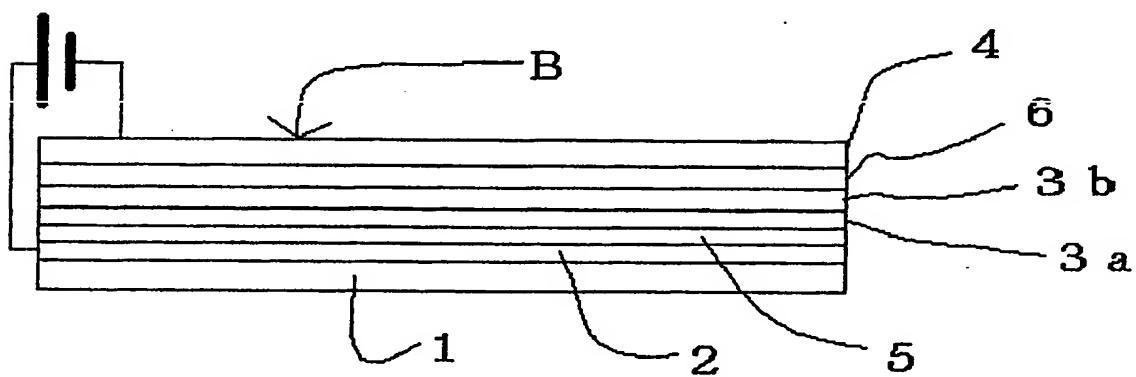
1 6. 前記発光層が塗布法により形成されて成る前記請求項 1 5 に記載の発光素子。

図面

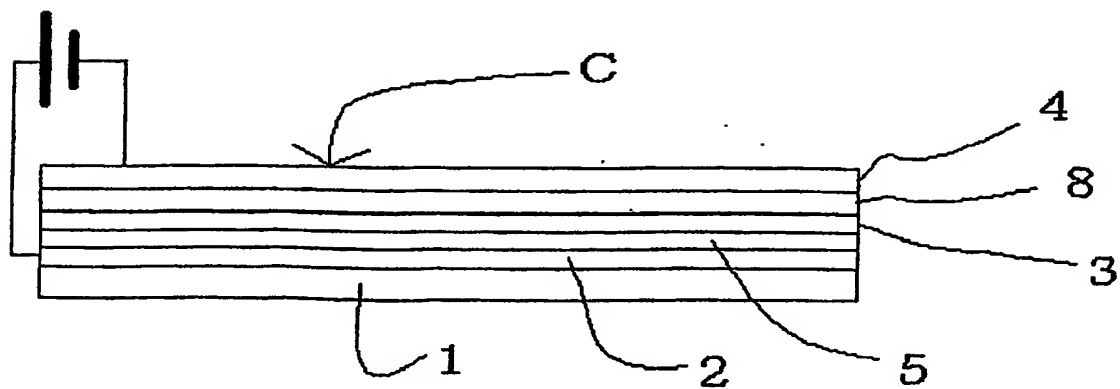
【図 1】



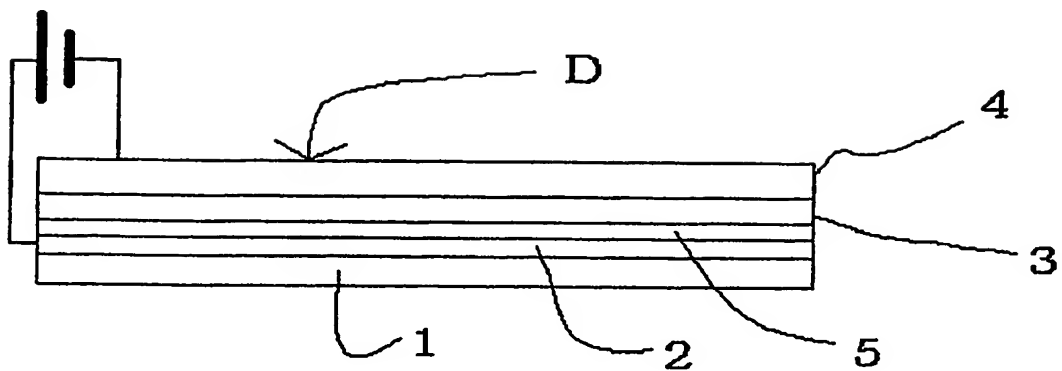
【図 2】



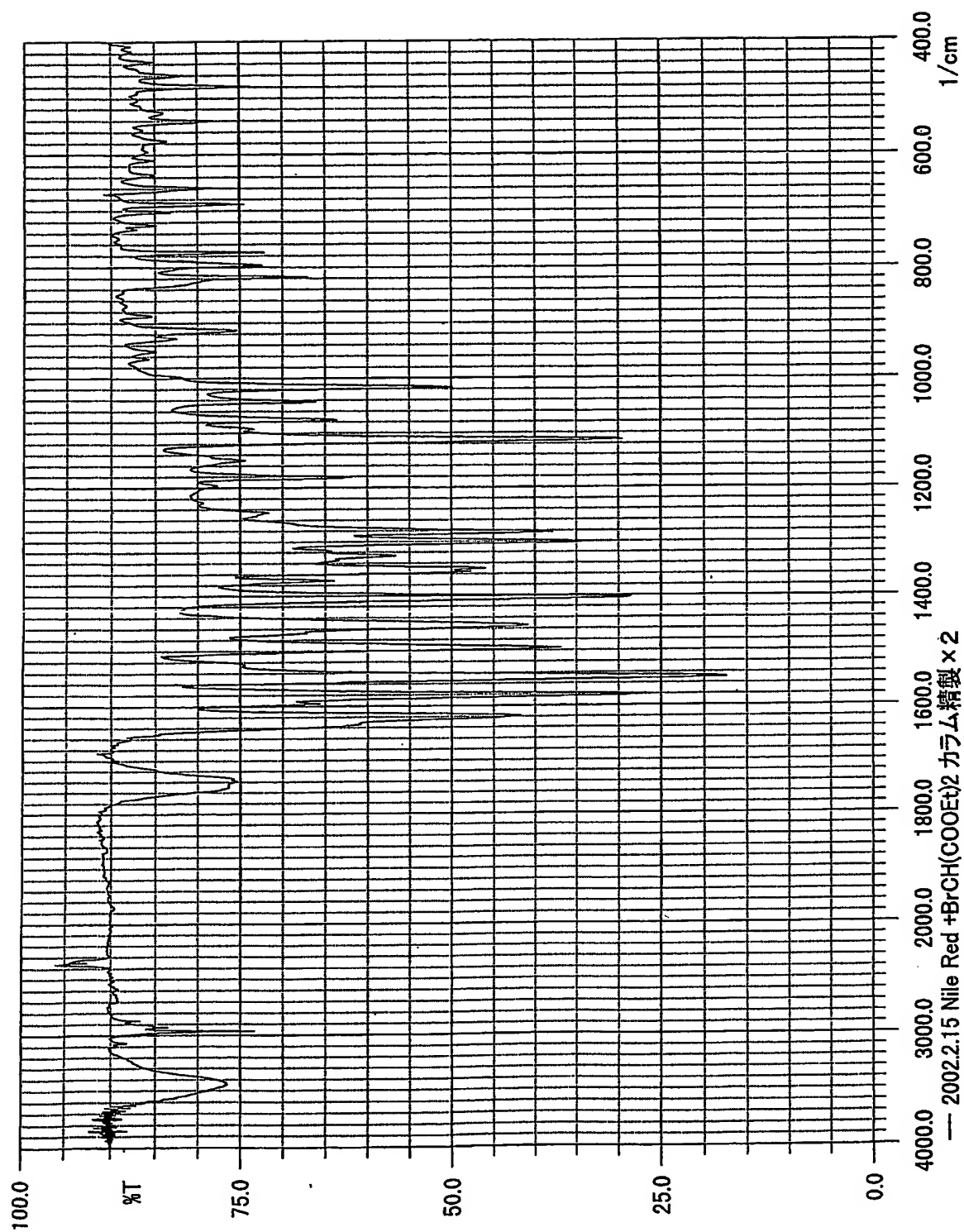
【図 3】



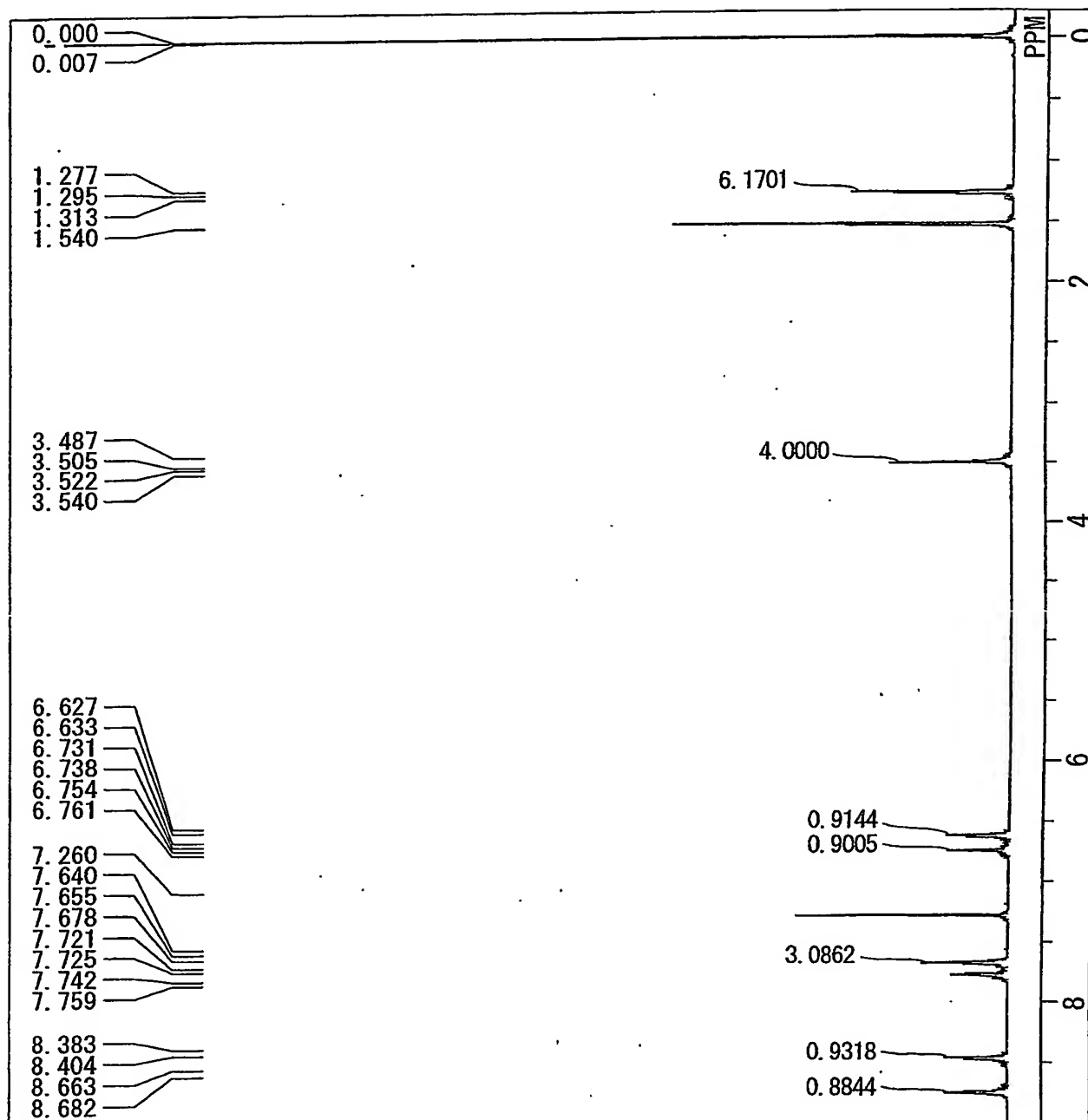
【図 4】



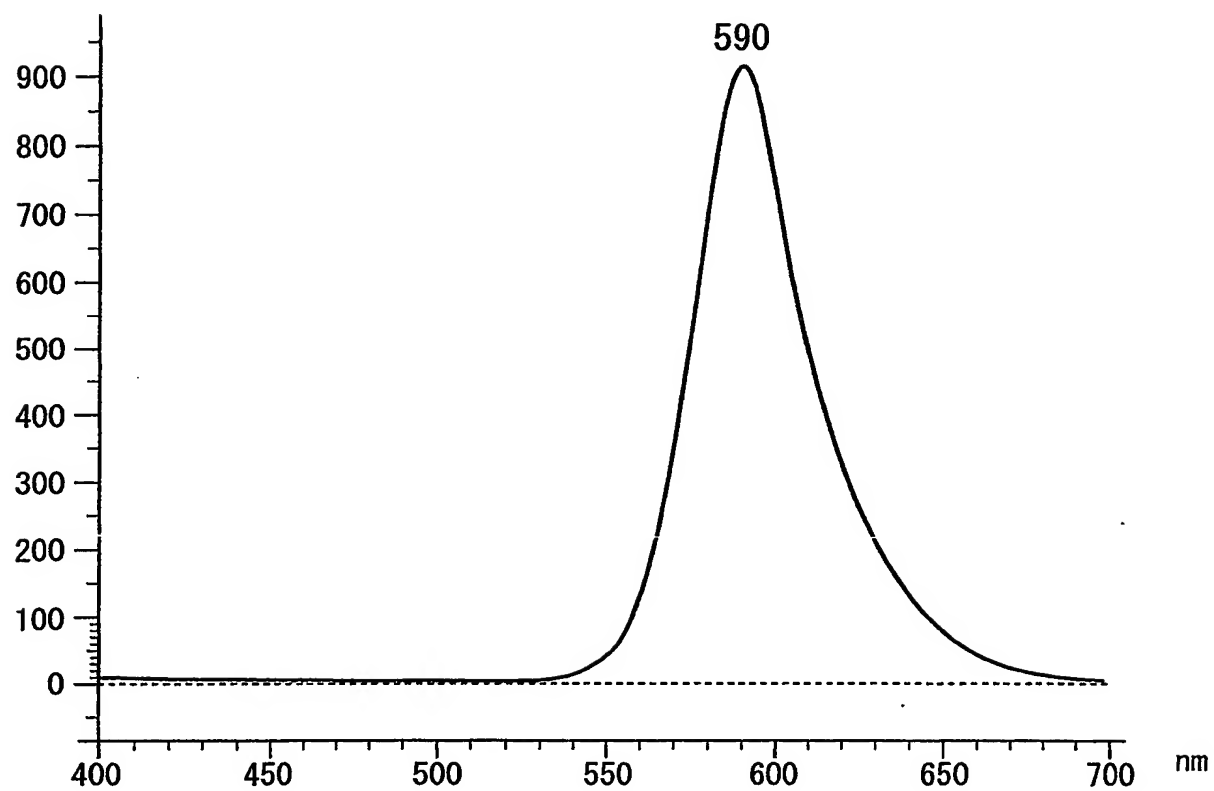
【図 5】



【図 6】



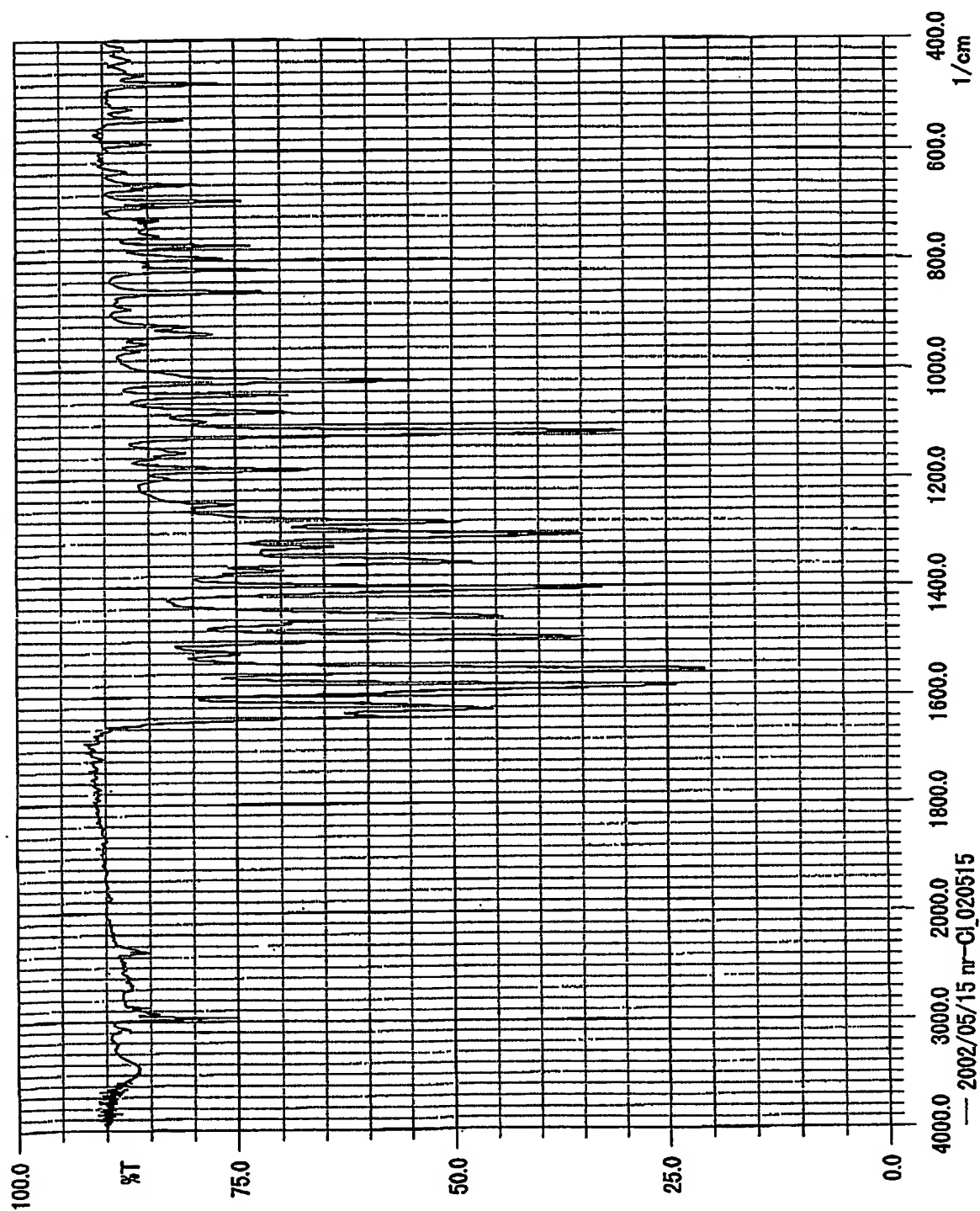
【図 7】



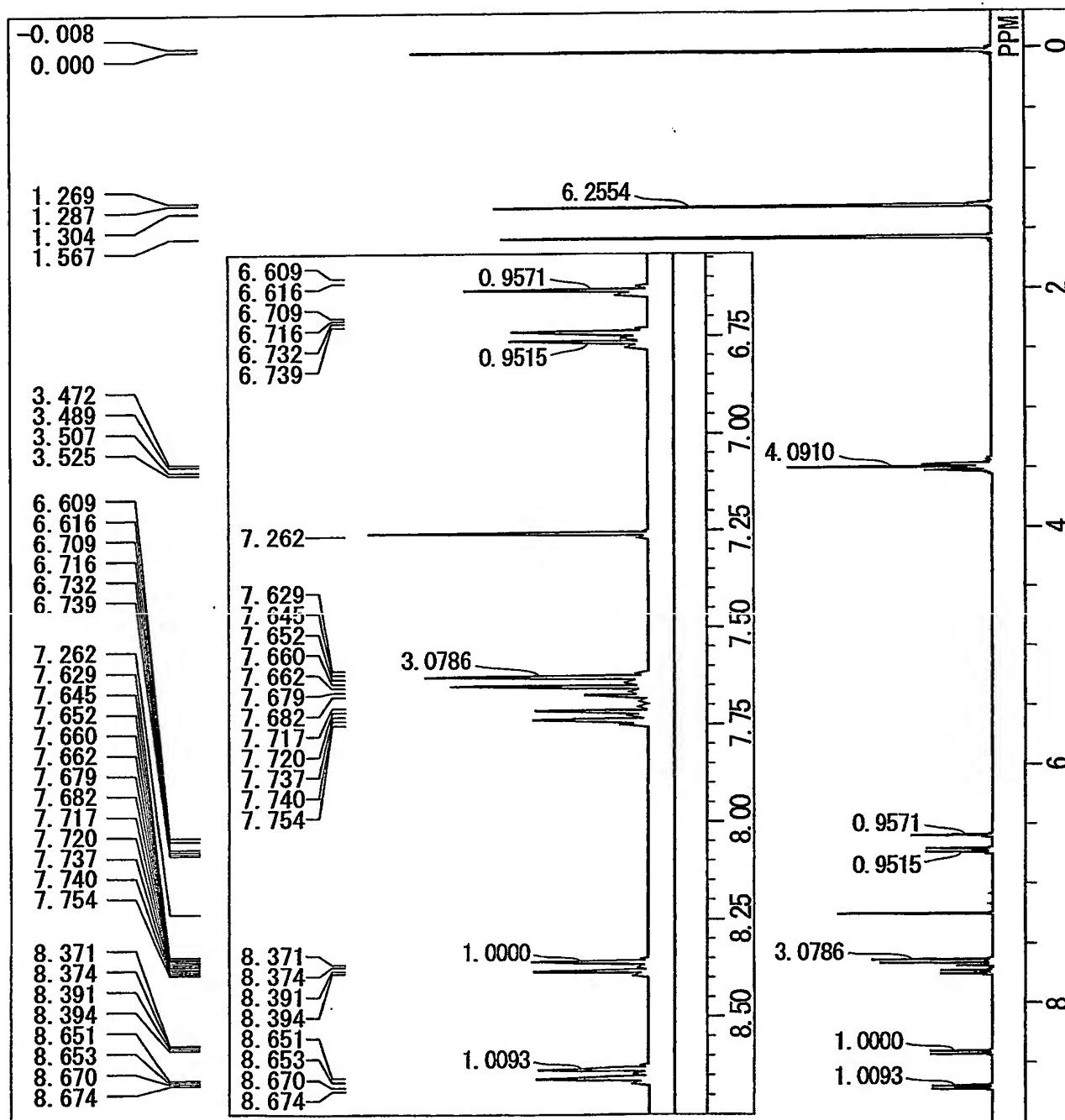
BEST AVAILABLE COPY



【図 8】

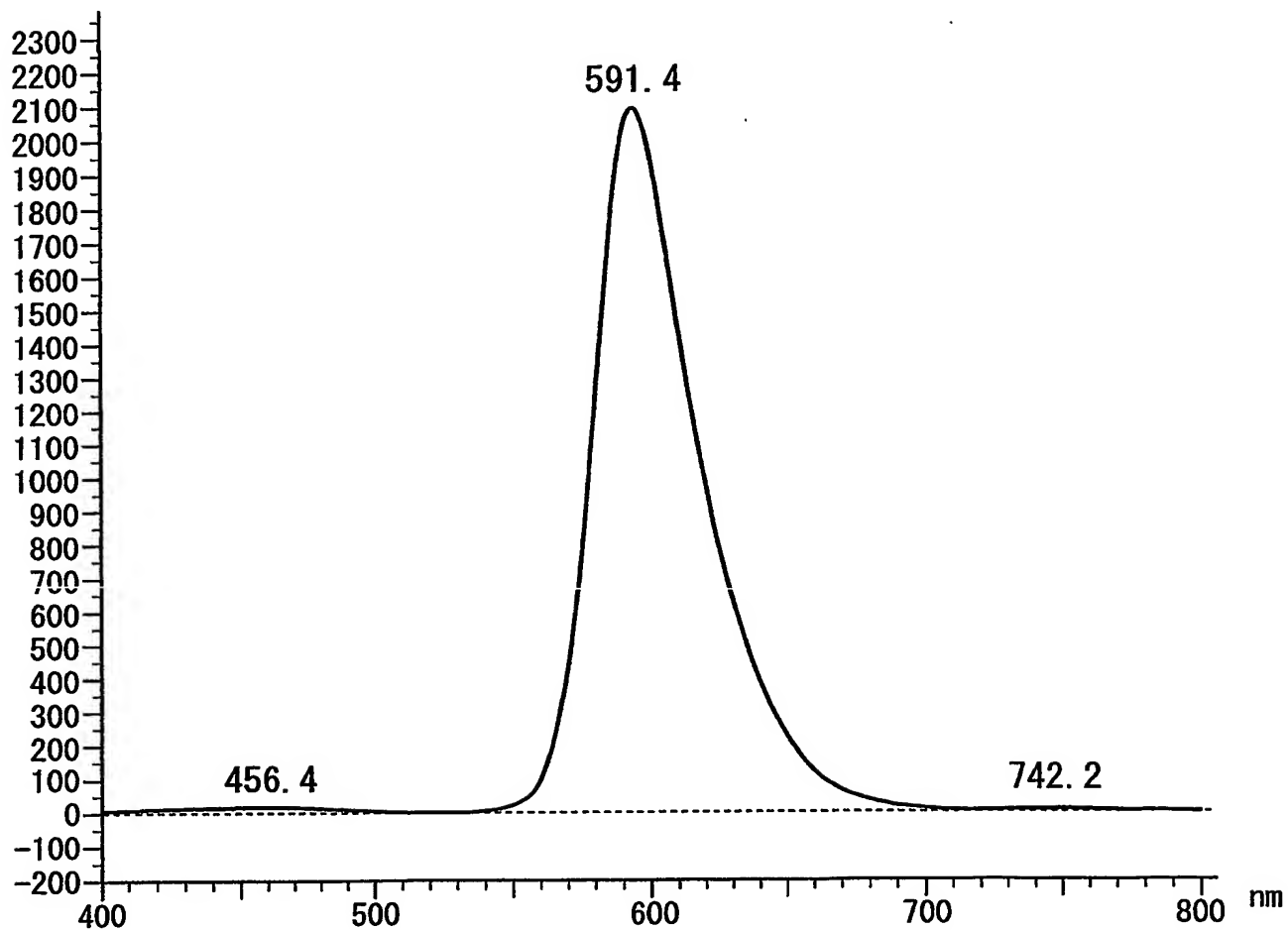


【図 9】



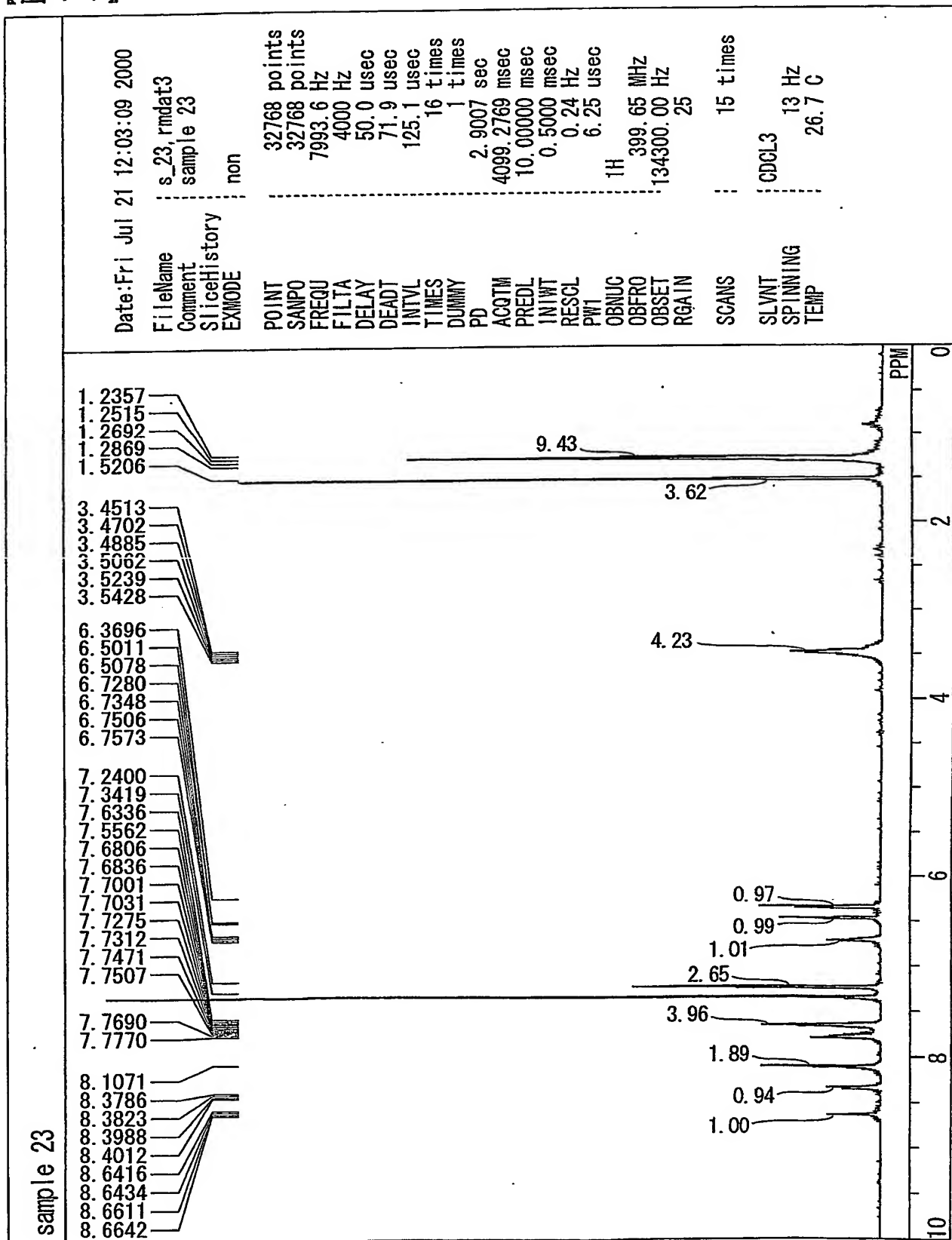
BEST AVAILABLE COPY

【図 10】

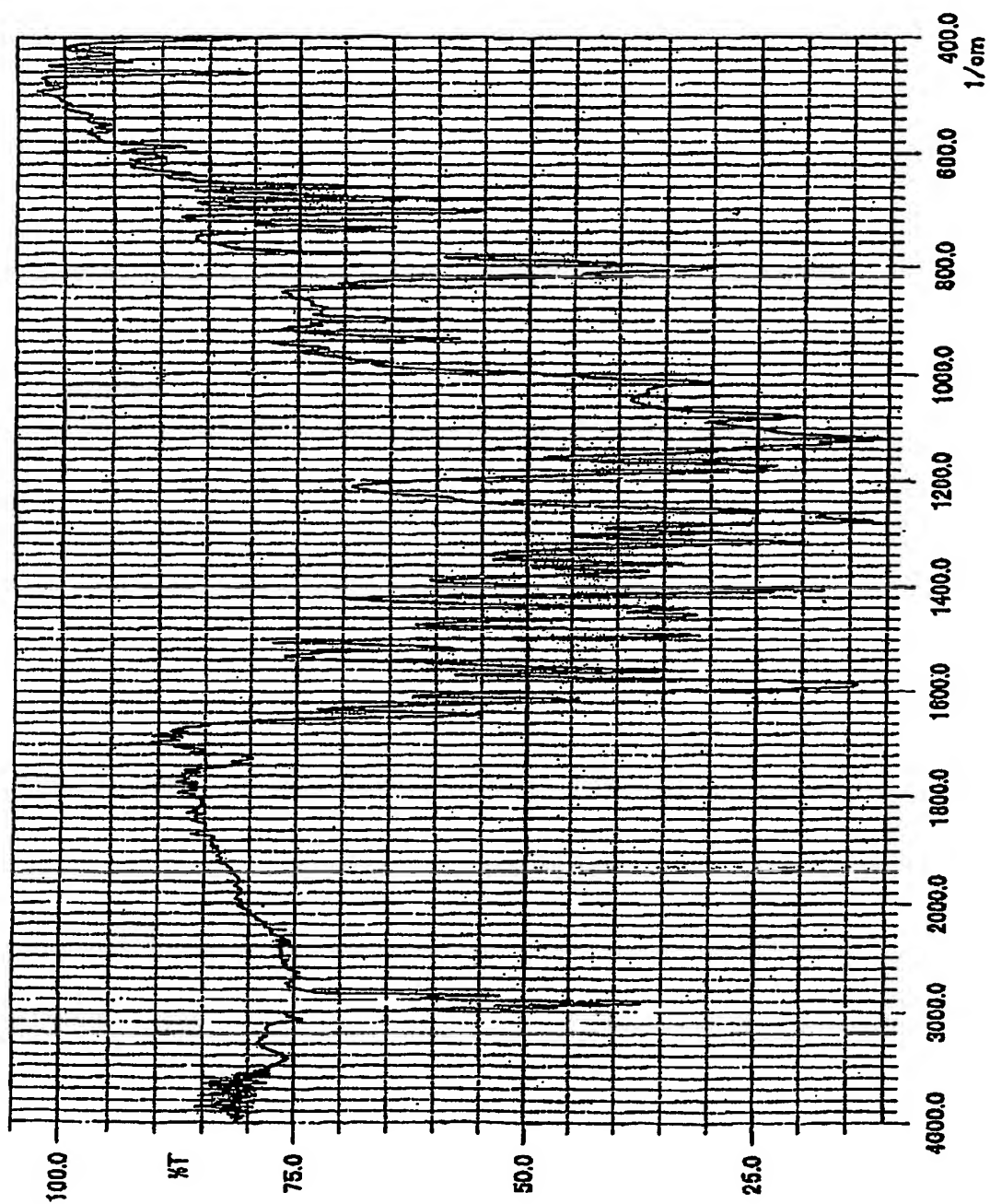


BEST AVAILABLE COPY

【図 1 1】



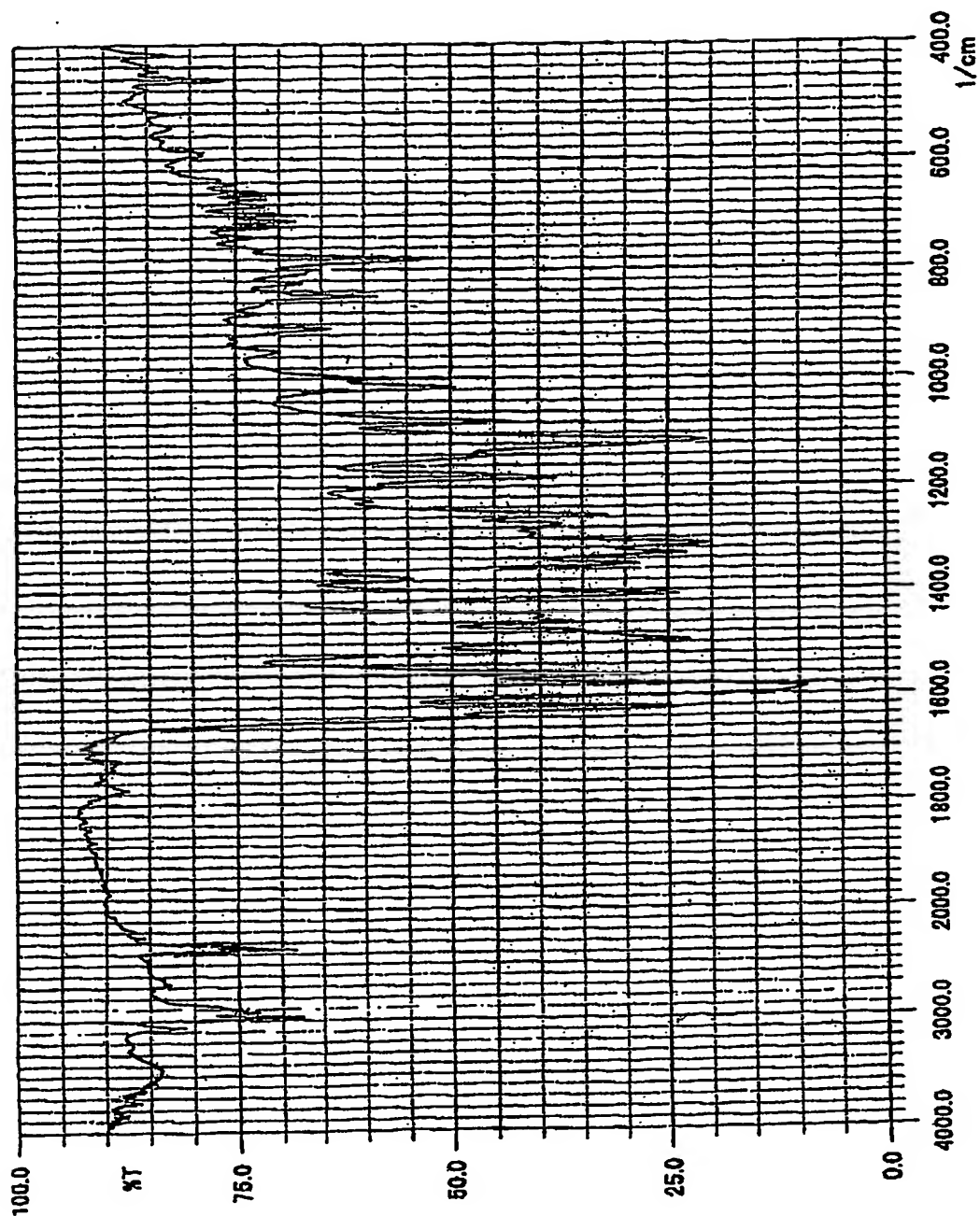
【図 1 2】



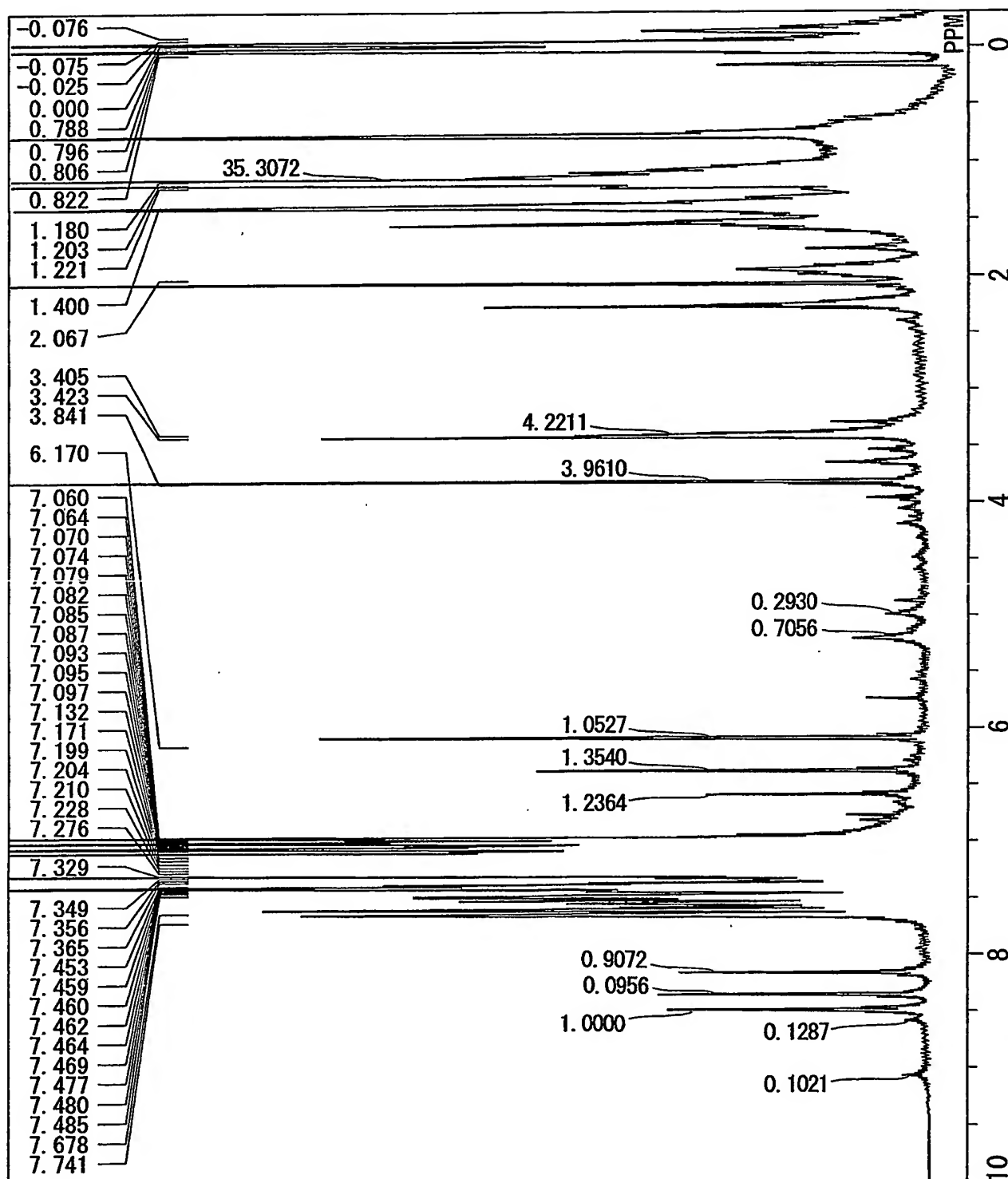
10/29

BEST AVAILABLE COPY

【図 1 3】

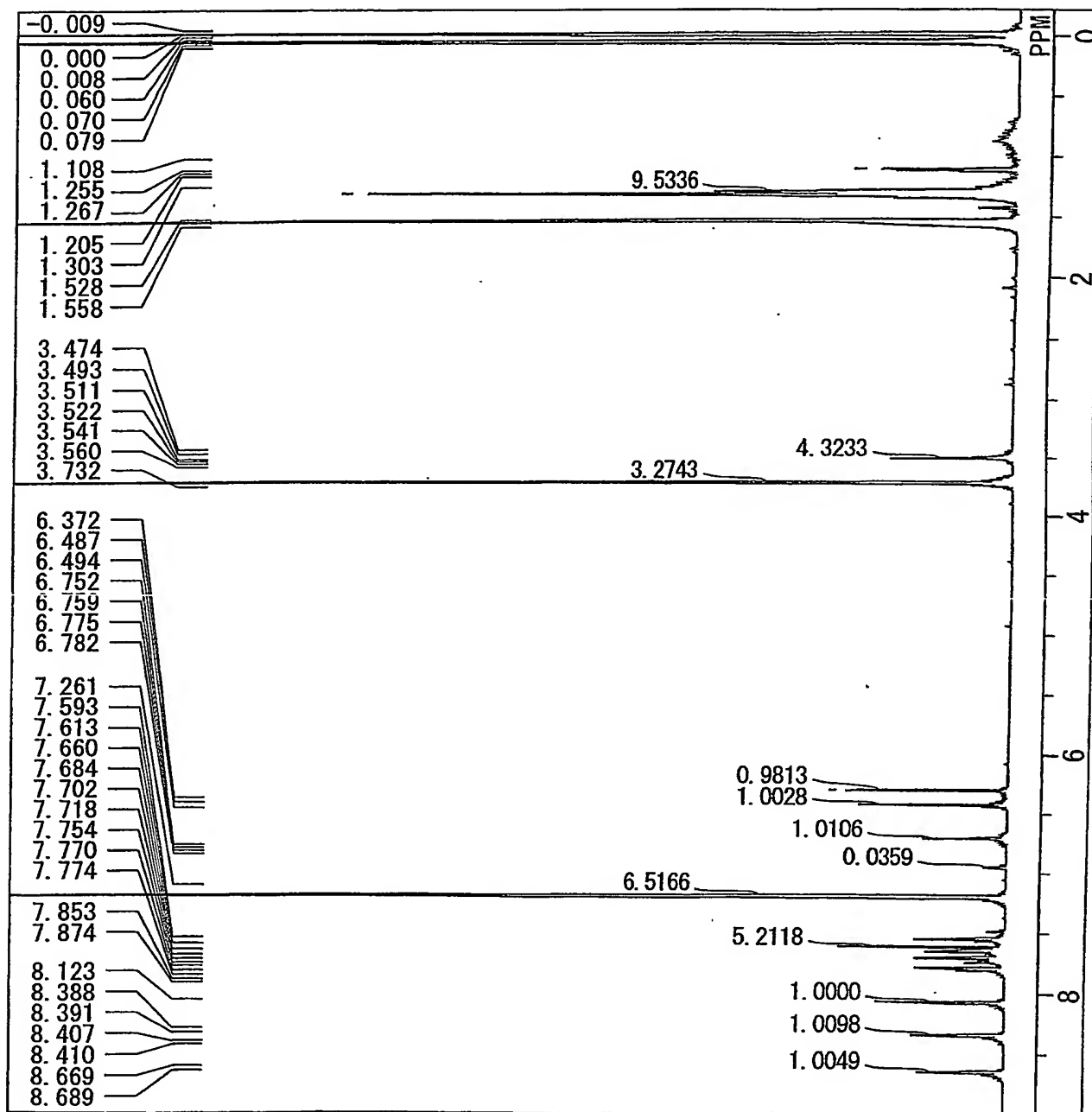


【図 1 4】



BEST AVAILABLE COPY

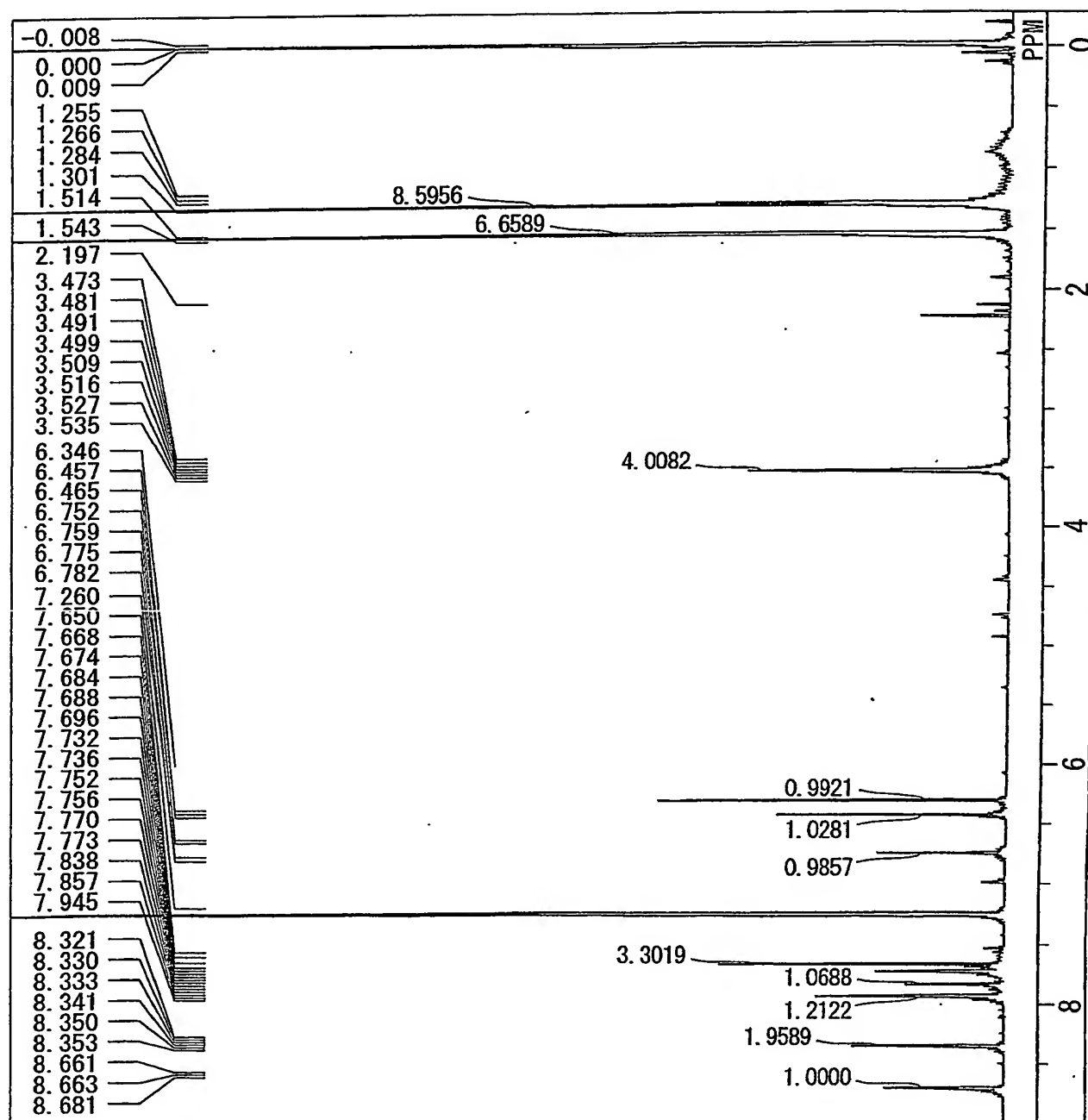
【図 15】



BEST AVAILABLE COPY

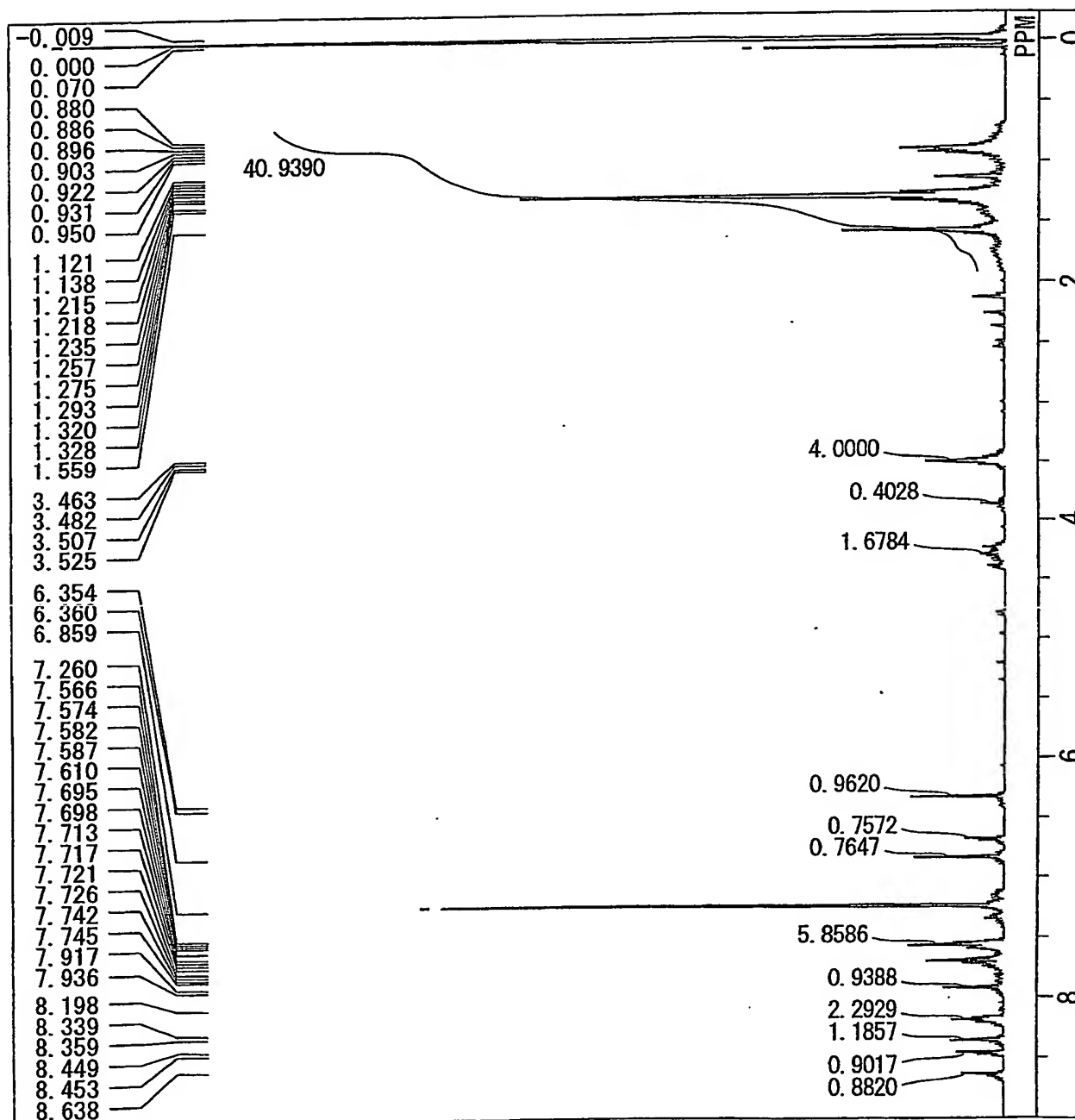


【図 16】



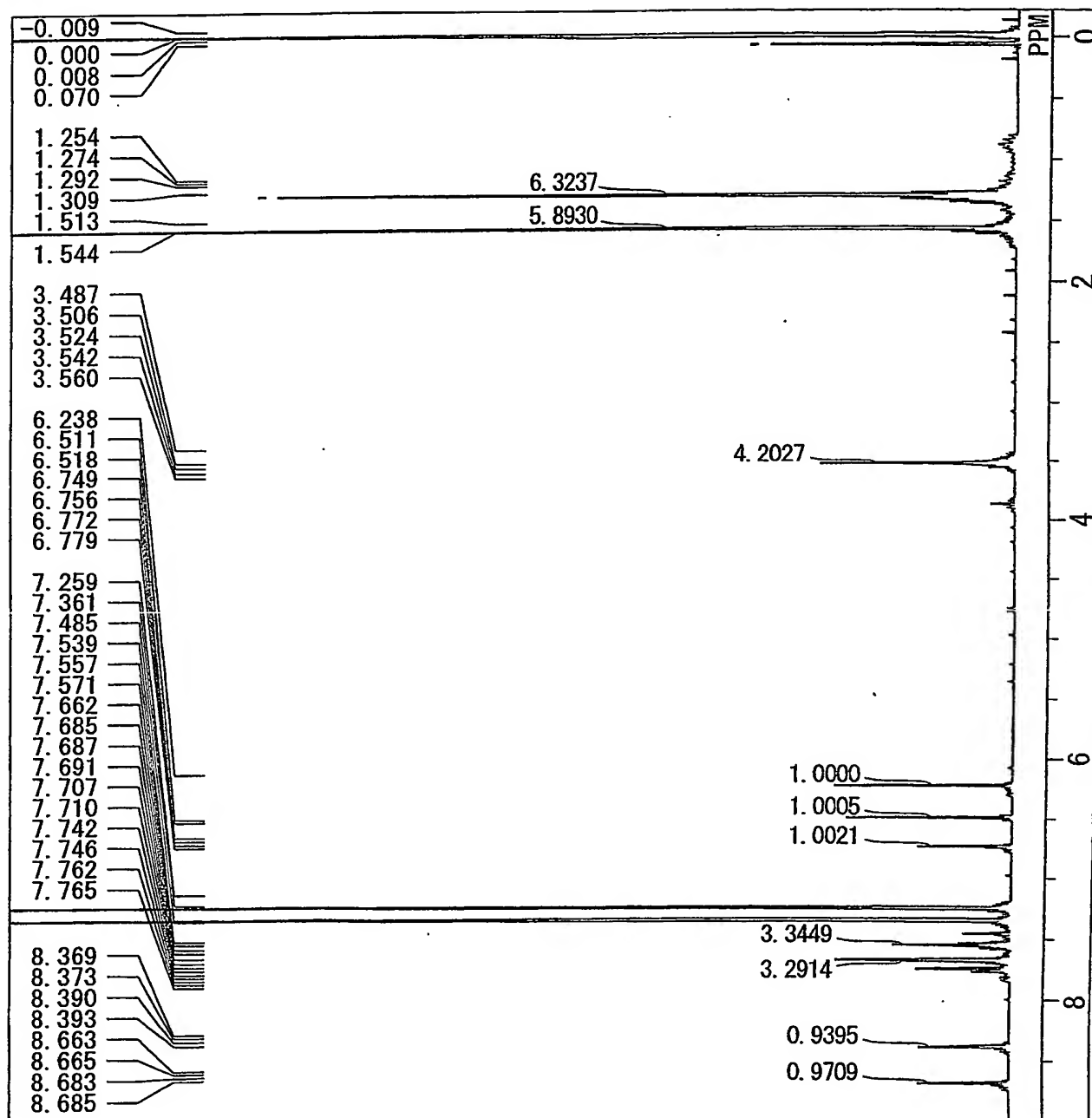
BEST AVAILABLE COPY

【図 17】



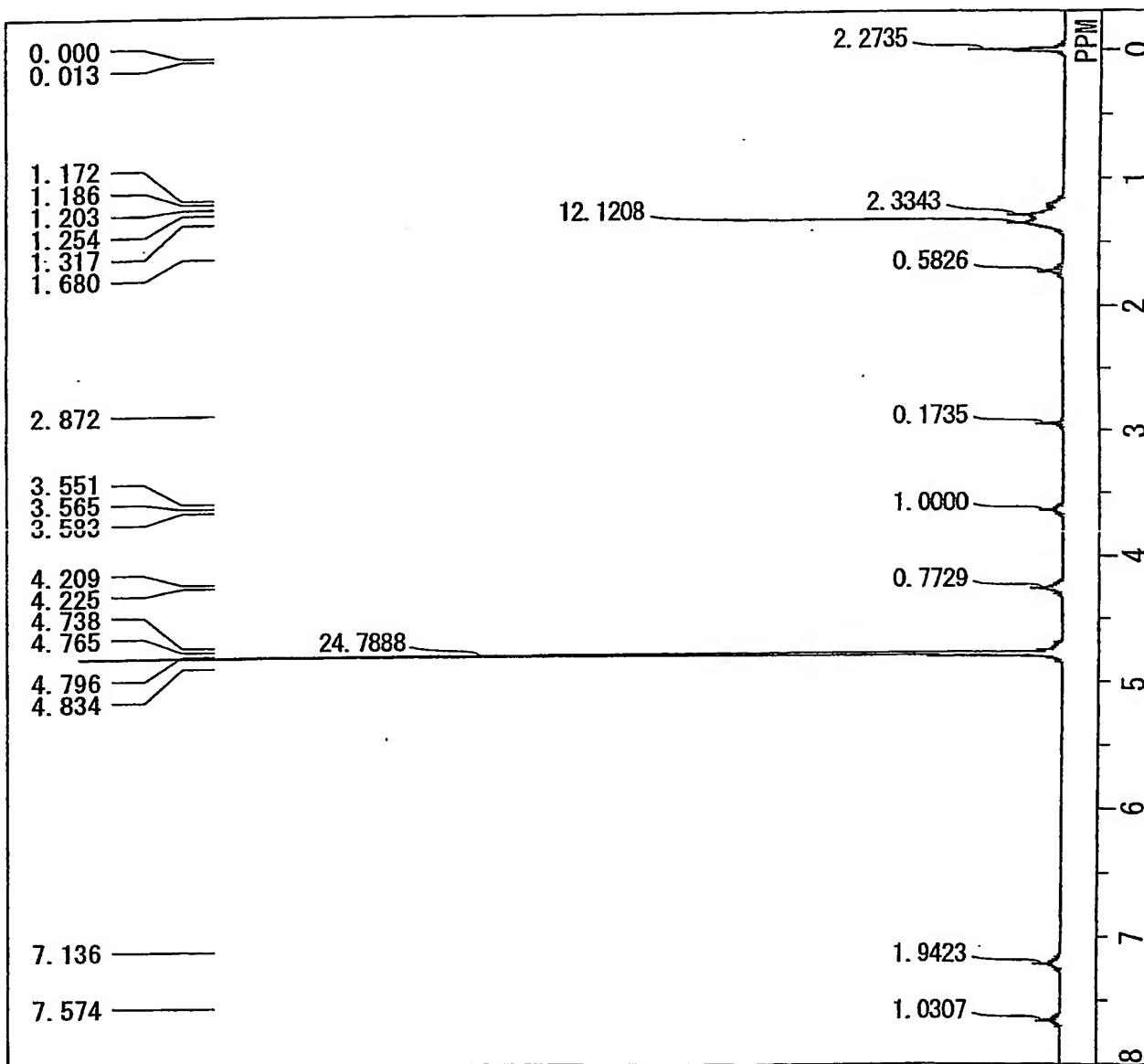
BEST AVAILABLE COPY

【図 18】



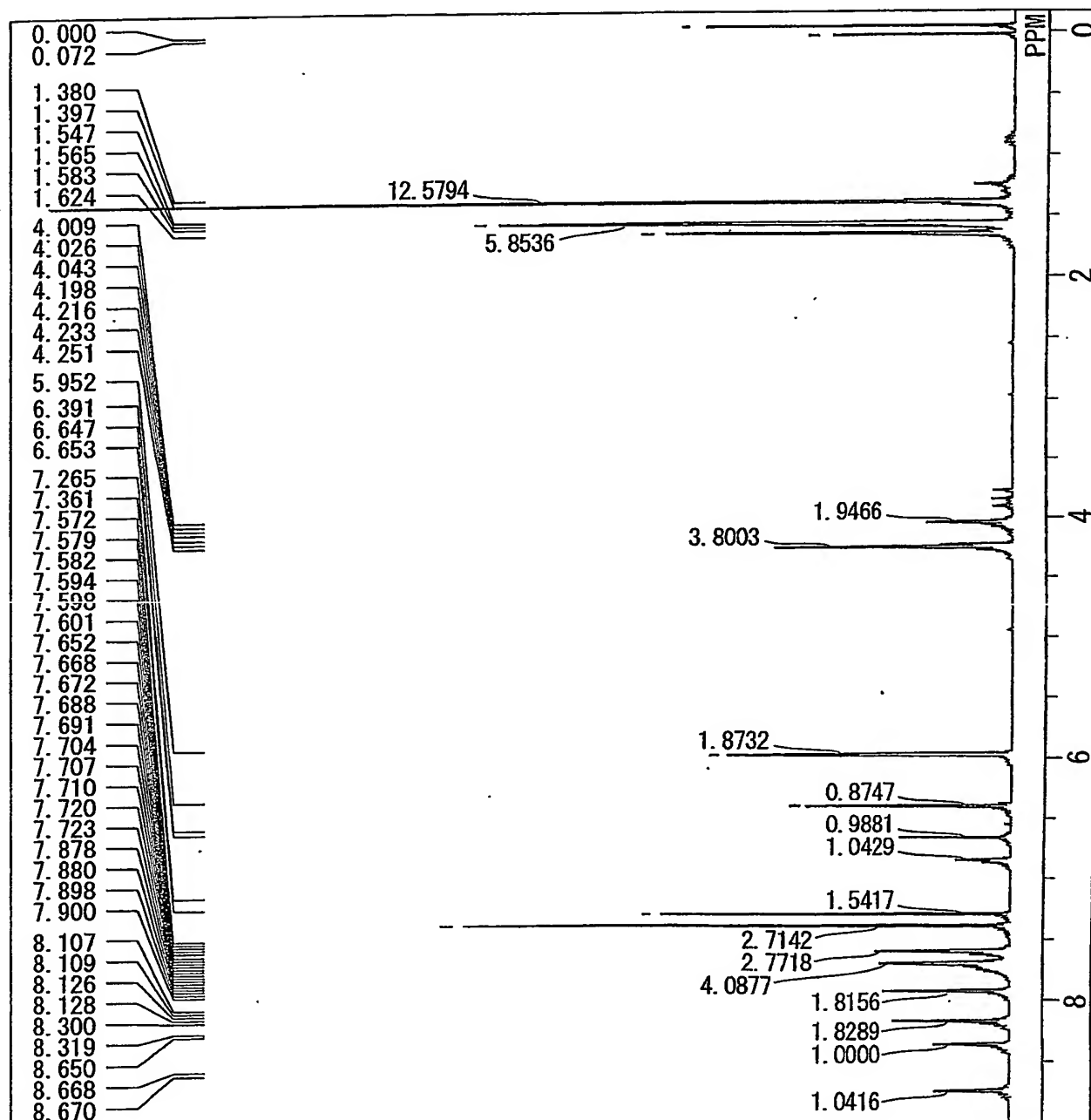
BEST AVAILABLE COPY

【図 19】



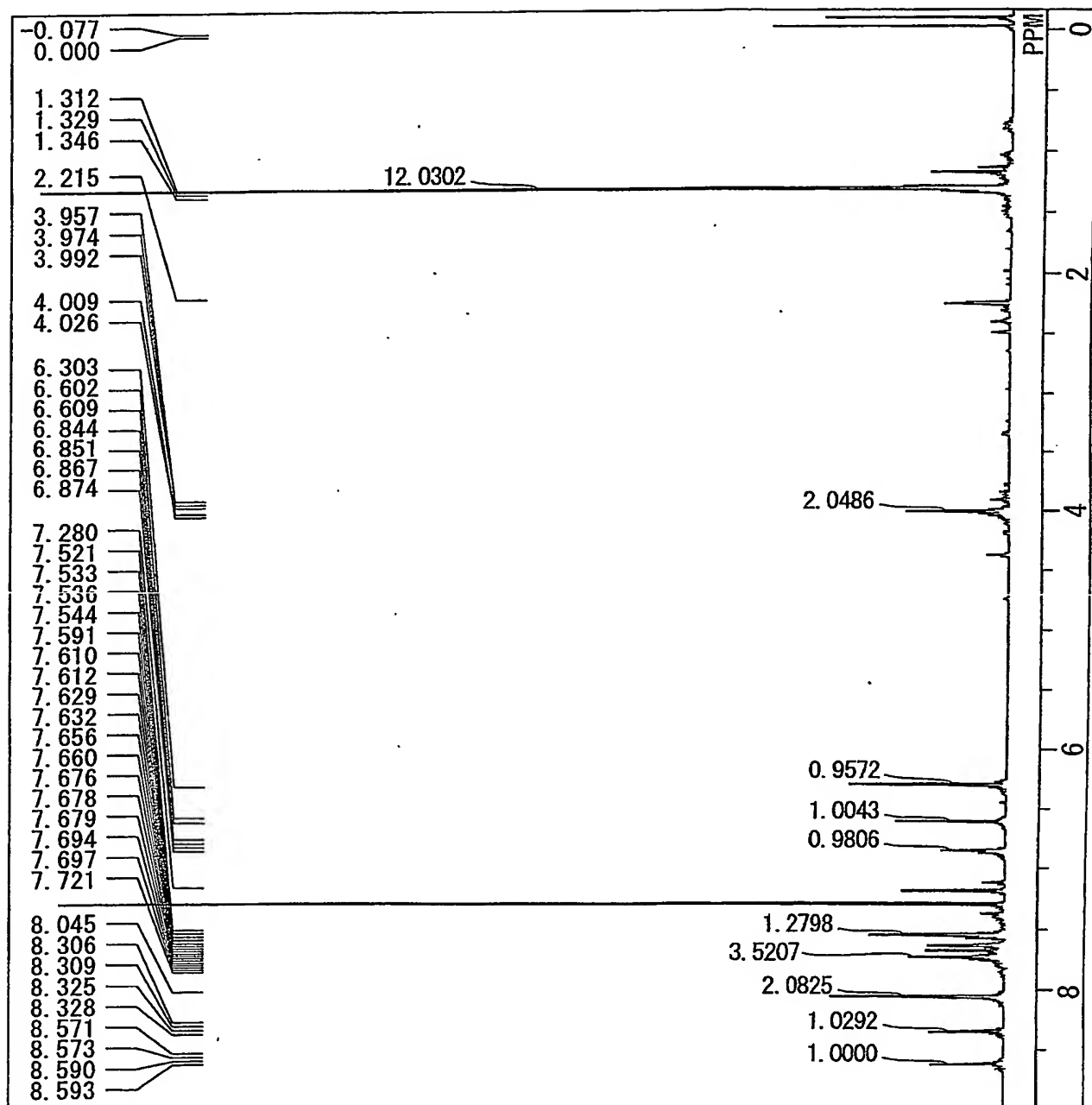
BEST AVAILABLE COPY

【図 20】



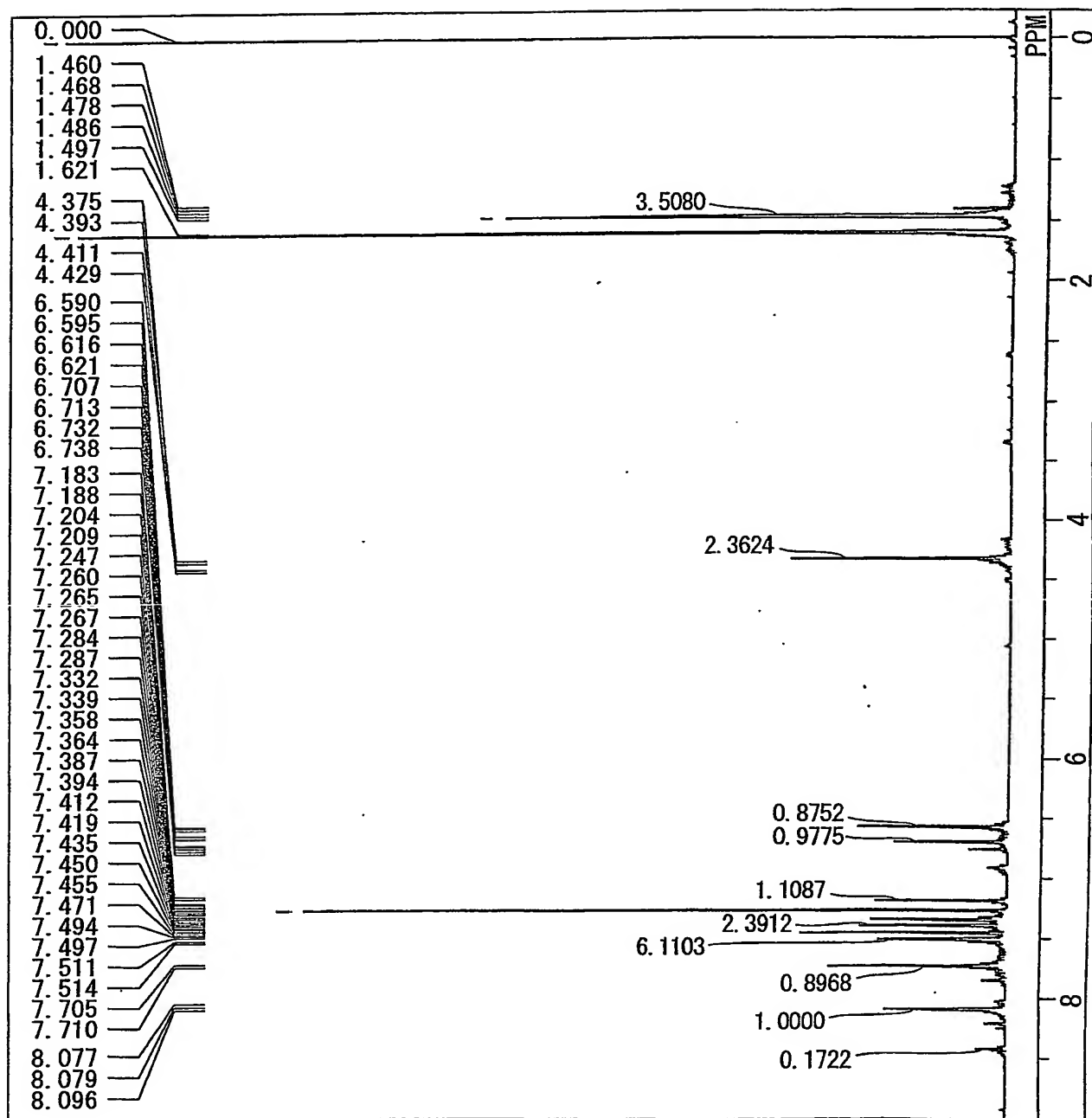
BEST AVAILABLE COPY

【図 2 1】



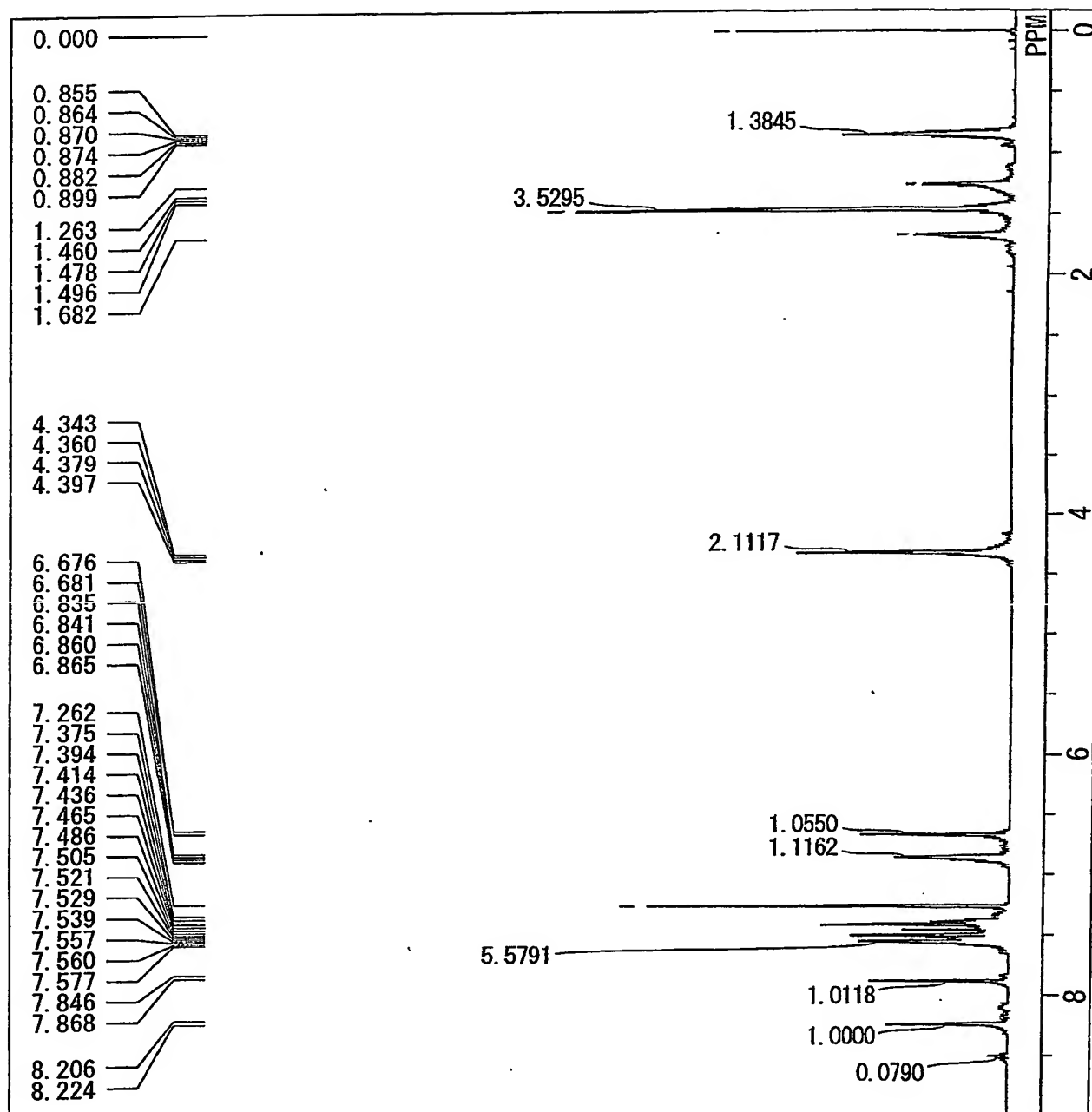
BEST AVAILABLE COPY

【図 2 2】



BEST AVAILABLE COPY

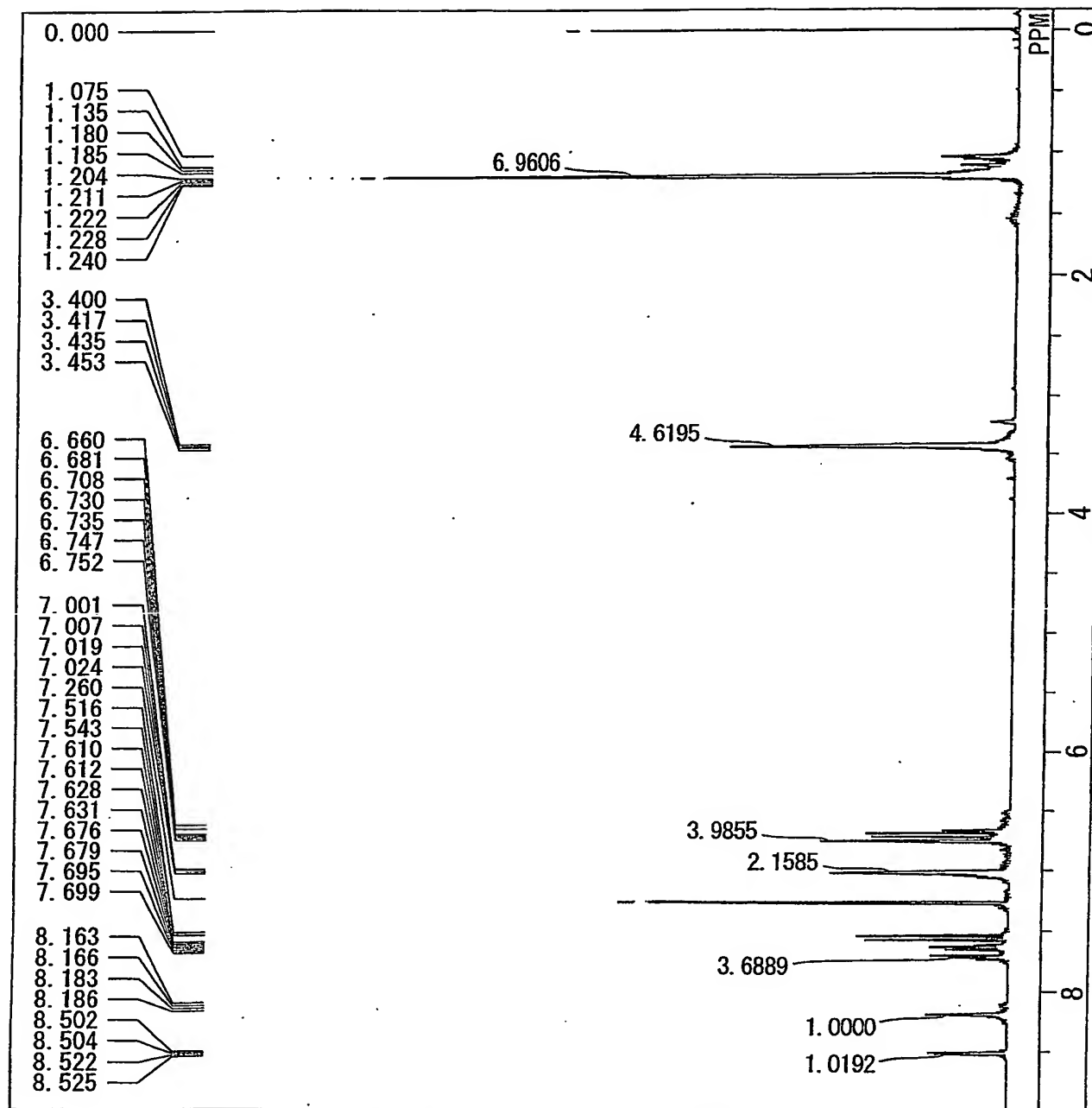
【図 2 3】



BEST AVAILABLE COPY

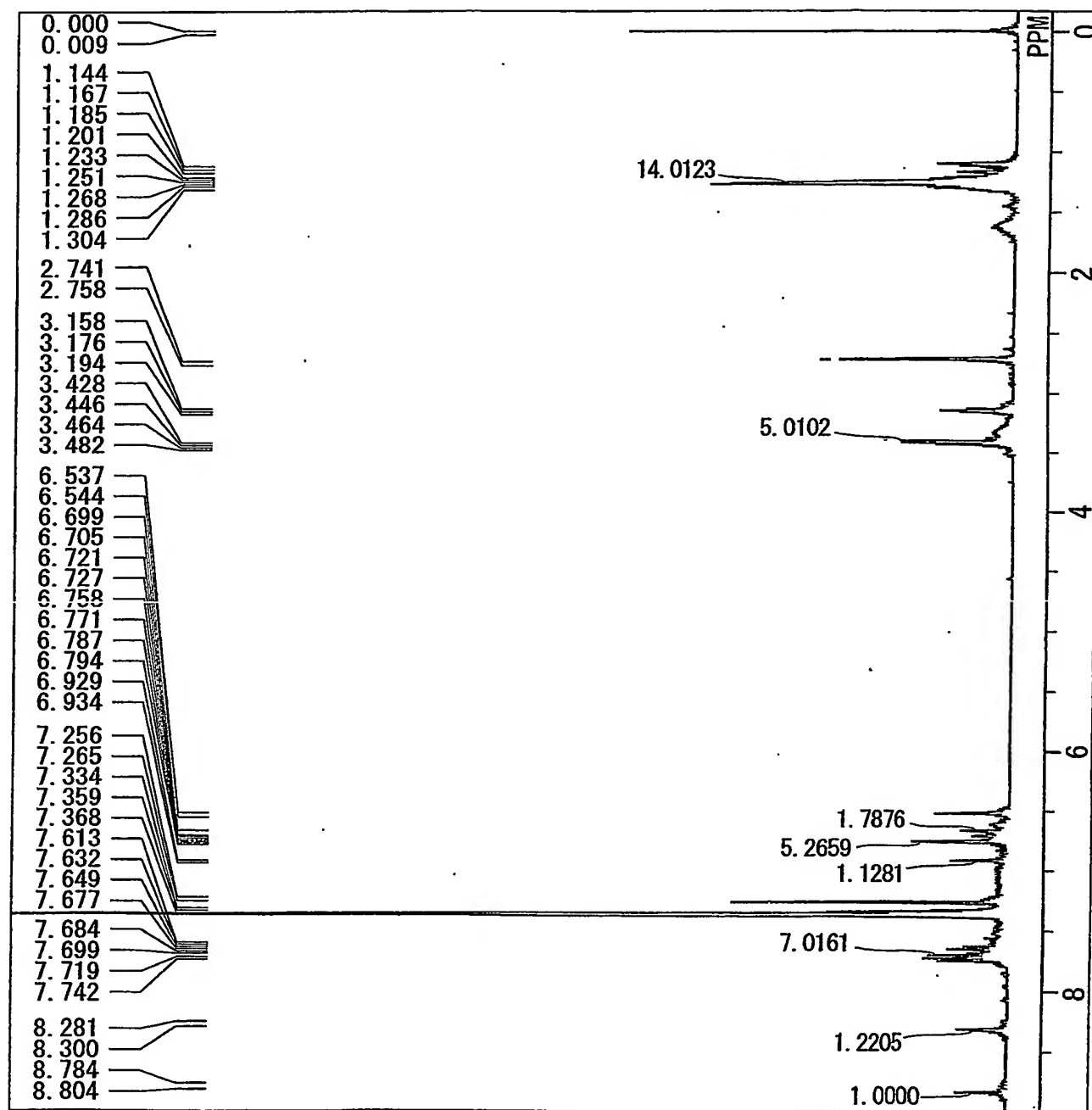


【図 2 4】



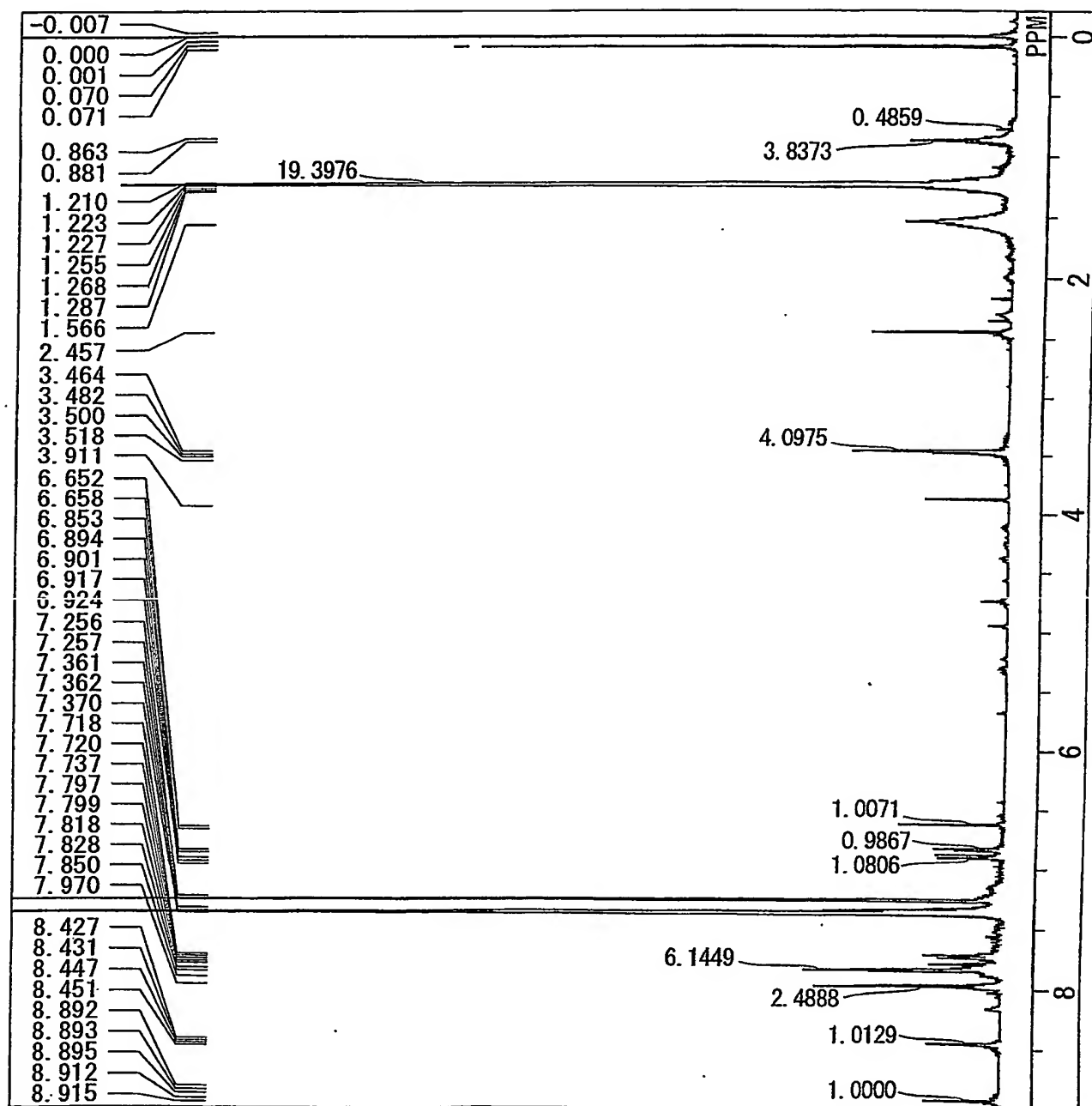
BEST AVAILABLE COPY

【図 25】



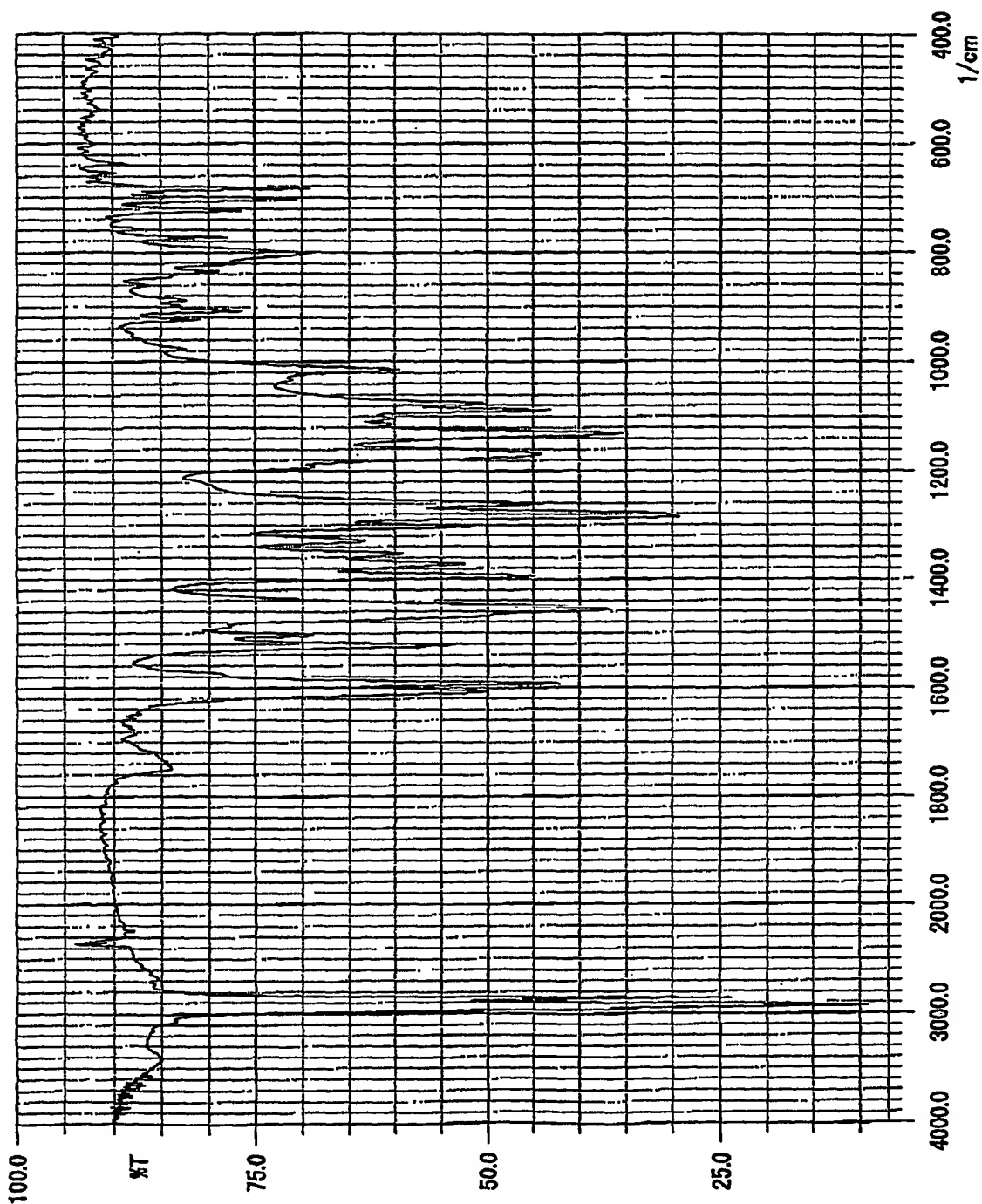
BEST AVAILABLE COPY

【図 26】



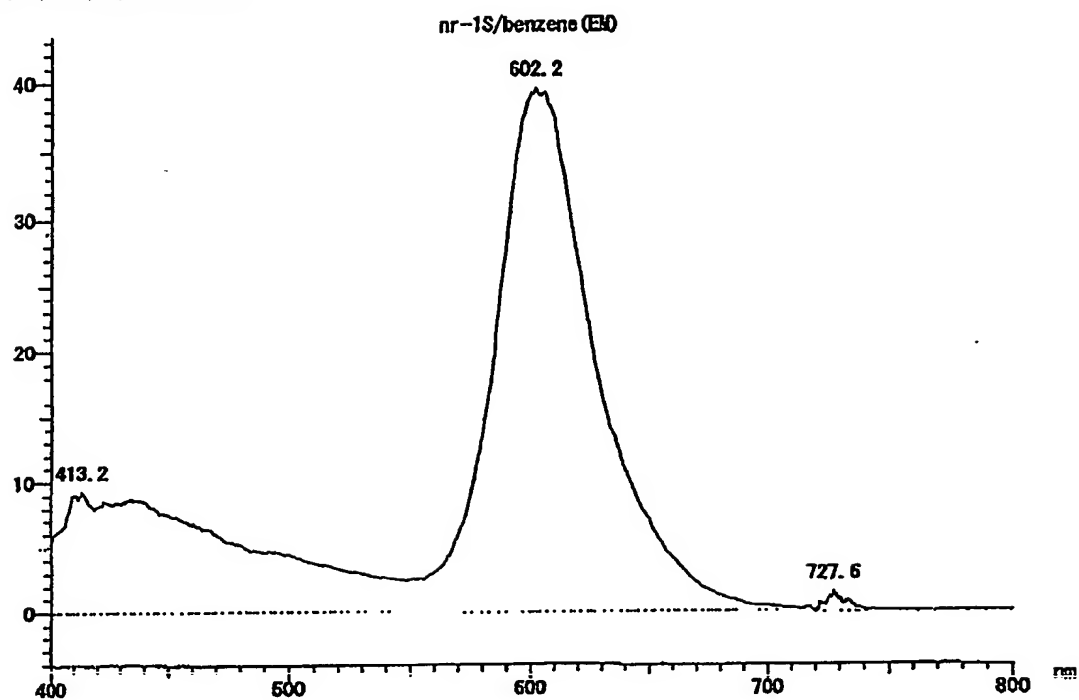
BEST AVAILABLE COPY

【図 27】

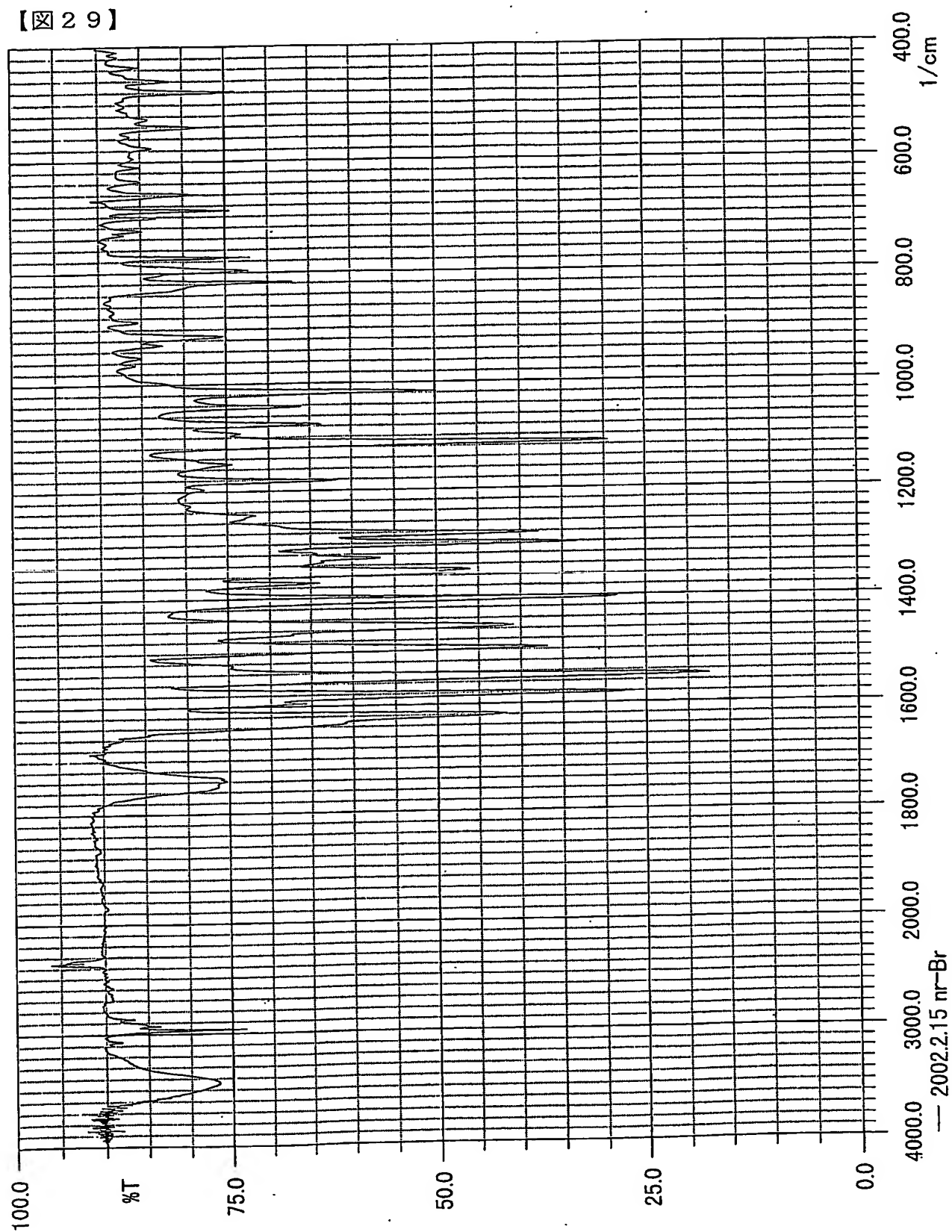


【図 28】

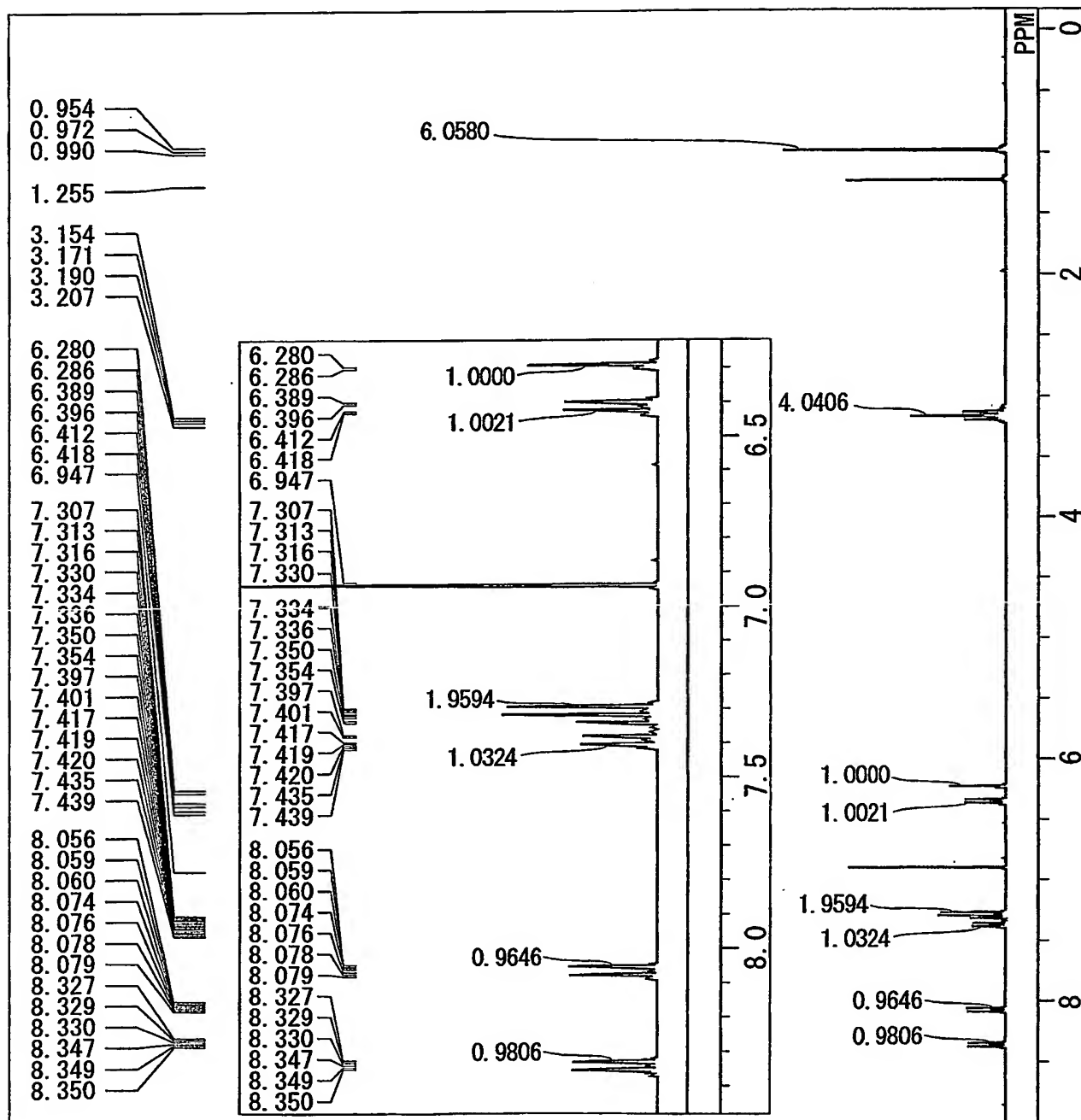
14-1: 01/10/03 10:39:59



【図 29】

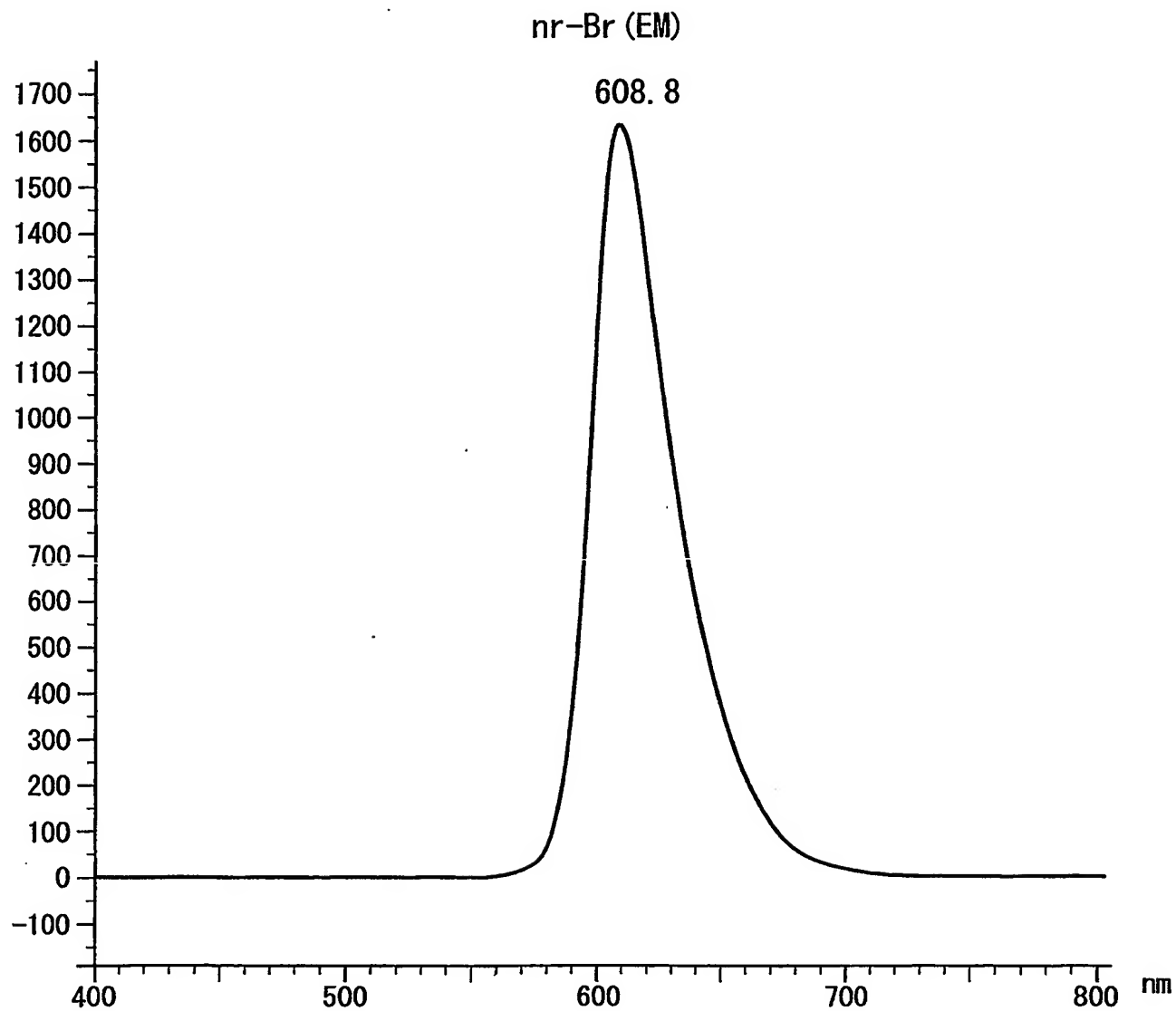


【図 30】



BEST AVAILABLE COPY

【図 3 1】



BEST AVAILABLE COPY



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Classification No.  
PCT/JP03/00477

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07D265/38, 279/36, 513/04, C09K11/06, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07D265/38, 279/36, 513/04, C09K11/06, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), CASREACT (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	PARK, Su-Jin et al., A Molecular Orbital Study on the Optical Properties of Fluorescent Dyes, Mat. Res.Soc.Symp.Proc., 2001, Vol.677, AA7.4.1-AA7.4.6, particularly, compound N2 stated in Fig. 1	1, 2, 11-16 3, 4
X A	NL 6612323 (Horizons Inc.), 08 March, 1967 (08.03.67), Particularly, compound XX (Family: none)	5, 11-16 7
X A	RAUE, R. et al., Dyestuff Lasers and Light Collectors - Two New Fields of Application for Fluorescent Heterocyclic Compounds, Heterocycles, 1984, Vol.21, No.1, pages 167 to 190, particularly, page 185, Fig. 19	6, 11-16 8-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search  
03 April, 2003 (03.04.03)

Date of mailing of the international search report  
15 April, 2003 (15.04.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/00477

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	MANN, G. et al., Synthese von 5H-Benzo[a]phenothiazin-5-onen aus Naphth[2,1-d]1,3-oxathiol-2-onen, Journal f.prakt.Chemie., 1981, Vol.323, No.5, pages 785 to 792, particularly, compound 1 stated in table 1	6 8-10
X	GERASIMOVA, T.N. et al., Synthesis of Fluorinated 7-Diethylaminophenoxazin-3-ones and 9-Diethylamino-5H-benzo[a]phenoxazine-5-ones, Russian Journal of Organic Chemistry, 1997, Vol.33, No.5, pages 735 to 739, particularly, compounds VIIa, VIIb stated in scheme 2	1
A	JP 2001-261677 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 September, 2001 (26.09.01), Full text (Family: none)	1-16
A	JP 2000-80088 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 21 March, 2000 (21.03.00), Full text & US 6379823 B1 & US 2002/102435 A1	1-16

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07D265/38, 279/36, 513/04, C09K11/06, H05B33/14

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07D265/38, 279/36, 513/04, C09K11/06, H05B33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), CASREACT (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	PARK, Su-Jin et al., A Molecular Orbital Study on the Optical Properties of Fluorescent Dyes, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 2001, Vol.677, AA7.4.1-AA7.4.6、特にFigure 1の化合物N2	1, 2, 11-16 3, 4
X A	NL 6612323 (Horizons Inc.) 1967.03.08、特に化合物X X (ファミリーなし)	5, 11-16 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.04.03

国際調査報告の発送日

15.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 幸司



4C

9450

電話番号 03-3581-1101 内線 3452

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	RAUE, R. et al., DYESTUFF LASERS AND LIGHT COLLECTORS - TWO NEW FIELDS OF APPLICATION FOR FLUORESCENT HETEROCYCLIC COMPOUNDS, HETEROCYCLES, 1984, Vol. 21, No. 1, pages 167-190、特に第185頁のFig. 19	6, 11-16 8-10
X A	MANN, G. et al., Synthese von 5H-Benzo[a]phenothiazin-5-onen aus Naphth[2,1-d]1,3-oxathiol-2-onen, Journal f. prakt. Chemie., 1981, Vol. 323, No. 5, pages 785-792、特にTabelle 1の化合物1	6 8-10
X	GERASIMOVA, T. N., et al., Synthesis of Fluorinated 7-Diethylaminophenoxazin-3-ones and 9-Diethylamino-5H-benzo[a]phenoxazine-5-ones, Russian Journal of Organic Chemistry, 1997, Vol. 33, No. 5, pages 735-739、特にScheme 2の化合物VIIa、VIIb	1
A	J P 2001-261677 A (富士写真フイルム株式会社) 2001.09.26、全文 (ファミリーなし)	1-16
A	J P 2000-80088 A (富士写真フイルム株式会社) 2000.03.21、全文 & US 6379823 B1 & US 2002/102435 A1	1-16